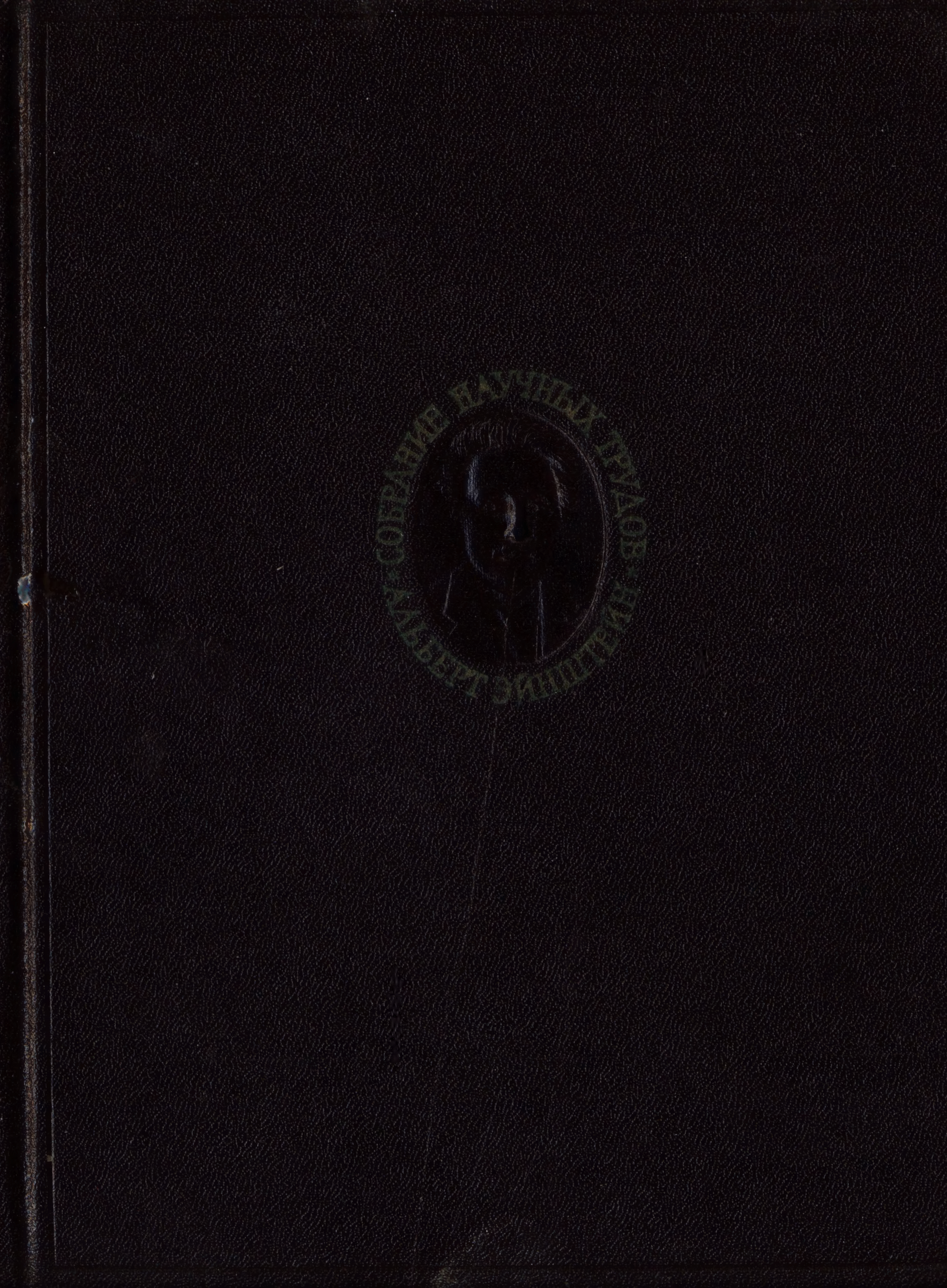

СОБРАНИЕ НАУЧНЫХ ТРУДОВ
АЛЬБЕРТ ЭЙНШТЕЙН





АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

КЛАССИКИ НАУКИ



АЛЬБЕРТ ЭЙНШТЕЙН

СОБРАНИЕ НАУЧНЫХ ТРУДОВ

В ЧЕТЫРЕХ ТОМАХ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

И. Е. ТАММА,
Я. А. СМОРОДИНСКОГО,
Б. Г. КУЗНЕЦОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1966

АЛЬБЕРТ ЭЙНШТЕЙН

СОБРАНИЕ НАУЧНЫХ ТРУДОВ

III

РАБОТЫ ПО КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ, ТЕОРИИ ИЗЛУЧЕНИЯ И ОСНОВАМ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

1901–1955



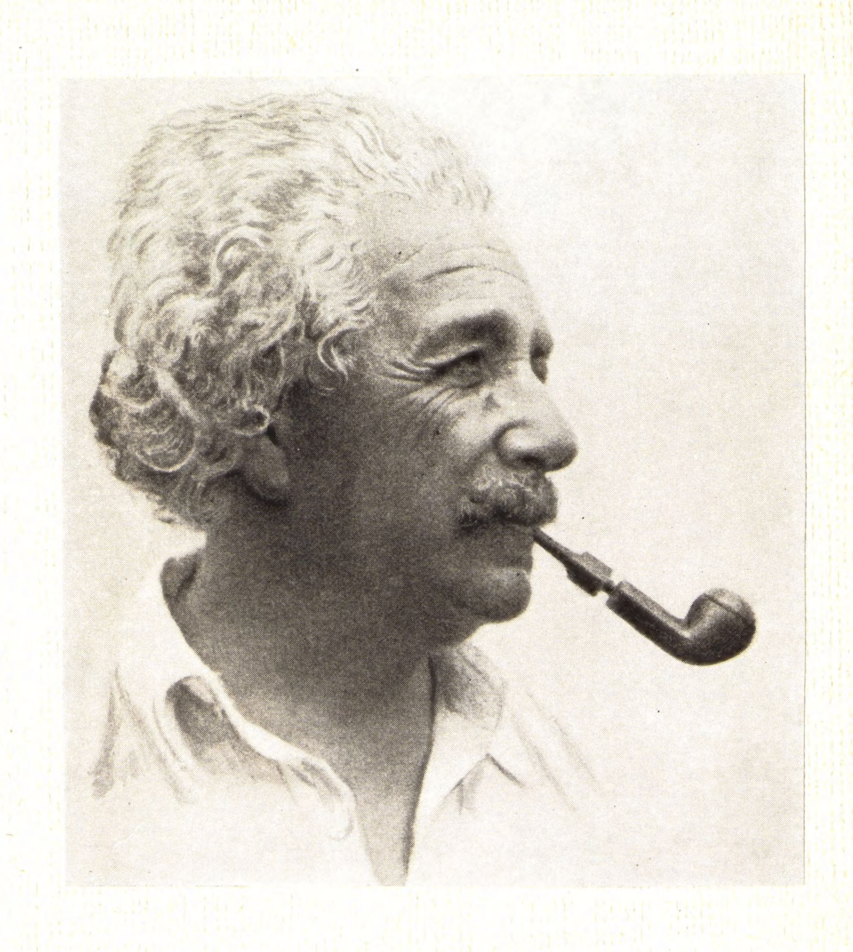
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1966

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

Серия основана академиком *С. И. Вавиловым*

2—3—2

Подписное издание



A. Einstein

ОТ РЕДАКЦИИ

Третий том собрания научных трудов А. Эйнштейна содержит все физические статьи, не связанные с теорией относительности (которые составили содержание первых двух томов). Только небольшая часть этих статей переиздавалась в сборниках и отдельных публикациях к юбилейным датам [1].

Кроме статей по кинетической теории и теории излучения, в томе собраны полемические статьи по квантовой механике. Взгляды Эйнштейна на природу квантовых законов породили знаменитые дискуссии на сольвеевских конгрессах. Эти дискуссии описаны в статье Нильса Бора [2], без чтения которой нельзя себе ясно представить прошедшие события, ставшие важным этапом в понимании квантовой механики.

В этот же том включена серия статей о полувекторах, которые написаны совместно с Майером.

---

[1] На русском языке в 1936 г. были изданы два сборника с научными статьями Эйнштейна: «Принцип относительности» (со статьями Лоренца, Эйнштейна, Пуанкаре и Минковского. Под ред. В. К. Фредерикса и Д. Д. Иваненко. Л., 1936) и «Броуновское движение» (со статьями Эйнштейна и Смолуховского. Под ред. Б. И. Давыдова). Аналогичные сборники выходили и на других языках. В 1923 г. в Японии было издано Собрание сочинений Эйнштейна, в которое вошло около 60 работ.

[2] N. Bohr. В сборнике «Albert Einstein, philosoper-scientist». The Library of Living philosophers, 7, 1949, 199. Перевод см. Н. Бор. УФН, 1958, 66, 576. См. также Н. Бор. Атомная физика и человеческое познание. М., 1961, стр. 51.

От редакции

В работах по молекулярной теории Эйнштейн часто использует численные значения констант для различных веществ. Так как эти константы использовались лишь для иллюстрации теорий, которые носили еще приближенный характер, мы не приводим новых значений этих констант, которые легко можно найти в современных справочниках.

Статьи в этом томе были переведены А. А. Сазыкиным, Ю. А. Даниловым и А. Г. Чичериным. Статьи по теории броуновского движения перепечатаны практически без изменений из упомянутого сборника (в переводе К. И. Федченко). Переводы нескольких статей, выполненные В. В. Ивановым и А. Г. Любиной, взяты из журнала «Успехи физических наук».

Редакция благодарна Элен Дюкас, долго работавшей с Эйнштейном, за большую помощь в подготовке издания.

1901

1

СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЯВЛЕНИЙ КАПИЛЛЯРНОСТИ*

Если обозначить через γ механическую работу, которую необходимо совершить над жидкостью, чтобы увеличить ее поверхность на единицу, то γ не будет полным приращением энергии системы, в чем можно убедиться, рассматривая следующий круговой процесс. Возьмем некоторое количество жидкости, обладающее температурой T_1 (абсолютной) и поверхностью O_1. Увеличим теперь изотермически поверхность от O_1 до O_2, после чего повысим температуру до T_2 (при постоянной поверхности), а затем уменьшим поверхность до O_1 и охладим жидкость снова до T_1. Если теперь предположить, что к телу нельзя подвести большее количество тепла, чем допускается его теплоемкостью, то при круговом процессе суммарное количество тепла, подведенное к телу, будет равно суммарному количеству тепла, отнятому от тела. Таким образом, в соответствии с законом сохранения энергии суммарная механическая работа, совершенная над телом, также будет равна нулю.

Итак, должно выполняться уравнение

$$(O_2 - O_1)\gamma_1 - (O_2 - O_1)\gamma_2 = 0 \text{ или } \gamma_1 = \gamma_2.$$

Однако это противоречит опыту.

Таким образом, остается только предположить, что изменение поверхности сопровождается также обменом тепла и что поверхности соответствует своя особая удельная теплоемкость. Обозначая через U энергию, через S — энтропию единицы поверхности жидкости, через s — удельную теплоемкость поверхности, через w_0 — количество тепла в механических единицах, необходимое для образования единицы поверхности, находим,

....

* *Folgerungen aus den Capillaritätserscheinungen.* Ann. Phys., 1901, 4, 513—523.

5. *Folgerungen aus den Capillaritätserscheinungen;* *von Albert Einstein.*

Bezeichnen wir mit γ diejenige Menge mechanischer Arbeit, welche wir der Flüssigkeit zuführen müssen, um die freie Oberfläche um die Einheit zu vergrössern, so ist γ nicht etwa die gesamte Energiezunahme des Systems, wie folgender Kreisprocess lehrt. Sei eine bestimmte Flüssigkeitsmenge vorliegend von der (absoluten) Temperatur T_1 und der Oberfläche O_1. Wir vermehren nun isothermisch die Oberfläche O_1 auf O_2, erhöhen die Temperatur auf T_2 (bei constanter Oberfläche), vermindern dann die Oberfläche auf O_1 und kühlen dann die Flüssigkeit wieder auf T_1 ab. Nimmt man nun an, dass dem Körper ausser der ihm vermöge seiner specifischen Wärme zukommenden keine andere Wärmemenge zugeführt wird, so ist bei dem Kreisprocess die Summe der dem Körper zugeführten Wärme gleich der Summe der ihm entnommenen. Es muss also nach dem Princip von der Erhaltung der Energie auch die Summe der zugeführten mechanischen Arbeiten gleich Null sein.

Es gilt also die Gleichung:

$$(O_2 - O_1)\gamma_1 - (O_2 - O_1)\gamma_1 = 0 \quad \text{oder} \quad \gamma_1 = \gamma_2 .$$

Dies widerspricht aber der Erfahrung.

Es bleibt also nichts anderes übrig als anzunehmen, dass mit der Aenderung der Oberfläche auch ein Austausch der Wärme verbunden sei, und dass der Oberfläche eine eigene specifische Wärme zukomme. Bezeichnen wir also mit U die Energie, mit S die Entropie der Oberflächeneinheit der Flüssigkeit, mit s die specifische Wärme der Oberfläche, mit w_0 die zur Bildung der Oberflächeneinheit erforderliche Wärme in mechanischem Maass, so sind die Grössen:

$$d\,U = s\,.\,O\,.\,d\,T + \{\gamma + w_0\}\,d\,O$$

und

$$d\,S = \frac{s\,.\,O\,.\,d\,T}{T} + \frac{w_0}{T}\,d\,O$$

vollständige Differentiale. Es gelten also die Gleichungen:

Первая страница статьи А. Эйнштейна «Следствия из явлений капиллярности»

что величины

$$dU = sOdT + \{\gamma + w_0\}dO$$

и

$$dS = \frac{sO \cdot dT}{T} + \frac{w_0}{T}dO$$

являются полными дифференциалами. Таким образом, справедливы следующие уравнения

$$\frac{\partial (sO)}{\partial O} = \frac{\partial (\gamma + w_0)}{\partial T},$$

$$\frac{\partial}{\partial O}\left(\frac{sO}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{w_0}{T}\right).$$

Из этих уравнений следует, что

$$\gamma + w_0 = \gamma - T\frac{\partial \gamma}{\partial T}.$$

Но это и есть полная энергия, необходимая для образования единицы поверхности.

Запишем еще соотношение

$$\frac{d}{dT}(\gamma + w_0) = -T\frac{d^2\gamma}{dT^2}.$$

Экспериментальные исследования показывают, что γ почти всегда можно представить в виде линейной функции температуры, т. е., что энергия, необходимая для образования единицы поверхности жидкости, не зависит от температуры.

Таким же образом выводится соотношение

$$s = \frac{d\gamma}{dT} + \frac{dw_0}{dT} = \frac{d\gamma}{dT} - \frac{d\gamma}{dT} - T\frac{d^2\gamma}{dT^2} = 0;$$

следовательно, поверхности следует приписывать не теплоемкость, а считать, что поверхностная энергия имеет потенциальный характер. Теперь уже видно, что величина

$$\gamma - T\frac{d\gamma}{dT}$$

является более удобной для стехиометрических исследований, чем применявшееся до сих пор значение γ, при температуре кипения. Тот факт, что энергия, необходимая для образования единицы поверхности, почти не изменяется с температурой, говорит о том, что конфигурация молекул в поверхностном слое не изменяется с температурой (если отвлечься от изменений порядка величины теплового расширения).

Чтобы выяснить стехиометрическую природу [1] величины

$$\gamma - T\,\frac{d\gamma}{dT}\,,$$

я буду исходить из простейших предположений о природе молекулярных сил притяжения и буду проверять эти предположения, сравнивая их следствия с экспериментом. При этом я буду руководствоваться аналогией с гравитационными силами.

Итак, предположим, что относительная потенциальная энергия взаимодействия двух молекул имеет вид

$$P = P_\infty - c_1 c_2 \varphi(r),$$

причем c — характеристические постоянные для двух рассматриваемых молекул, а $\varphi(r)$ — независимая от природы молекул функция расстояния между ними. Предположим далее, что соответствующее выражение для n молекул будет иметь вид

$$\frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{n}\sum_{\beta=1}^{n} c_\alpha c_\beta \varphi\,(r_{\alpha,\,\beta}).$$

Если, в частности, все молекулы одинаковые, то это выражение переходит в следующее:

$$\frac{1}{2}c^2\sum_{\alpha=1}^{n}\sum_{\beta=1}^{n} \varphi\,(r_{\alpha,\,\beta}).$$

Предположим еще, что потенциал молекулярных сил по величине такой, каким он был бы в случае, если бы все вещество распределялось в пространстве равномерно; конечно, такое предположение нельзя считать точным. При этом предположении потенциал записывается в виде

$$P = P_\infty - \frac{1}{2}c^2N^2\iint d\tau\cdot d\tau'\varphi(r_{d\tau,\,d\tau'}),$$

где N — число молекул в единице объема. Если молекула нашей жидкости состоит из нескольких атомов, то аналогично случаю гравитационных сил необходимо положить $c = \Sigma c_\alpha$, причем c_α означают числа, характеризующие атомы элементов. Полагая еще $1/N = v$, причем v означает мо-

[1] Т. е. связь с пространственным расположением молекул. Точнее, стехиометрия — часть химии, которая изучает весовые и объемные количественные отношения между реагирующими веществами. — *Прим. ред.*

лярный объем, получаем окончательную формулу:

$$P = P_\infty - \frac{1}{2}\frac{(\sum c_\alpha)^2}{v^2}\iint d\tau \cdot d\tau' \varphi(r_{d\tau,\, d\tau'}).$$

Если мы теперь предположим, что вплоть до поверхности жидкость имеет постоянную плотность, а это вполне вероятно, поскольку поверхностная энергия не зависит от температуры, то тогда мы сможем вычислить потенциальную энергию как для единицы объема внутри жидкости, так и для единицы поверхности.

Именно, полагая

$$\frac{1}{2}\int\limits_{x=-\infty}^{+\infty}\int\limits_{y=-\infty}^{+\infty}\int\limits_{z=-\infty}^{+\infty} dxdydz\, \varphi(\sqrt{x^2+y^2+z^2}) = K,$$

запишем потенциальную энергию единицы объема в виде

$$P = P_\infty - K\frac{(\sum c_\alpha)^2}{v^2}.$$

Если мы возьмем жидкость, занимающую объем V и имеющую поверхность O, то после интегрирования получим

$$P = P_\infty - K\frac{(\sum c_\alpha)^2}{v^2}V - K'\frac{(\sum c_\alpha)^2}{v^2}O,$$

причем постоянная K' означает

$$\int\limits_{x'=0}^{x'=1}\int\limits_{y'=0}^{y'=1}\int\limits_{z'=-\infty}^{z'=0}\int\limits_{x=-\infty}^{x=\infty}\int\limits_{y=-\infty}^{y=\infty}\int\limits_{z=0}^{z=\infty} dxdydzdx'dy'dz' \times$$

$$\times\, \varphi\left(\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}\right).$$

Так как функция φ нам неизвестна, то связи между K и K' мы, разумеется, получить не можем.

Необходимо еще отметить следующее: хотя мы не знаем, обладает молекула жидкости массой в несколько раз большей массы молекулы газа или нет, из нашего вывода следует, что выражение для потенциальной энергии жидкости от этого не изменится. Для потенциальной энергии поверхности, основываясь на только что сделанном предположении, мы получаем:

$$P = K'\frac{(\sum c_\alpha)^2}{v^2} = \gamma - T\frac{d\gamma}{dT},$$

или

$$\sum c_\alpha = v\sqrt{\gamma - T\frac{d\gamma}{dT}}\,\frac{1}{\sqrt{K'}}.$$

Так как величина в правой части последнего равенства может быть вычислена при температуре кипения для многих веществ из наблюдений Р. Шиффа, мы получаем обширный материал для определения величин c_α. Я взял весь материал из книги В. Оствальда по общей химии. Сначала приведу здесь данные, по которым я вычислил c_α для C, H, O методом наименьших квадратов. В столбце «$\Sigma c_{\alpha\,\text{выч}}$» приведены значения Σc_α, вычисленные по химическим формулам из найденных c_α. Для изомерных соединений приводится одно значение, потому что соответствующие им значения левой части почти не отличаются одно от другого. Единицы выбраны произвольно, так как абсолютные значения c_α найти нельзя, поскольку величина K' неизвестна.

Я нашел:

$$c_H = -1{,}6, \qquad c_C = 55{,}0, \qquad c_O = 46{,}8.$$

Формула	$\sum c_\alpha$	$\sum c_\alpha$ выч.	Соединение
$C_{10}H_{16}$	510	524	Лимонный терпен
CO_2H_2	140	145	Муравьиная кислота
$C_2H_4O_2$	193	197	Уксусная кислота
$C_3H_6O_2$	250	249	Пропионовая кислота
$C_4H_8O_2$	309	301	Масляная и изомасляная кислоты
$C_5H_{10}O_2$	365	352	Валерьяновая кислота
$C_4H_6O_3$	350	350	Уксусный ангидрид
$C_6H_{10}O_4$	505	501	Диэтиловый эфир щавелевой кислоты
$C_8H_8O_2$	494	520	Метилбензоат
$C_9H_{10}O_3$	553	562	Этилбензоат
$C_6H_{10}O_3$	471	454	Ацетоуксусный эфир
C_7H_8O	422	419	Анизол
$C_8H_{10}O$	479	470	Фенетол и метилкрезолат
$C_8H_{10}O_2$	519	517	Диметилрезорцин
$C_5H_4O_2$	345	362	Фурфурол
$C_5H_{10}O$	348	305	Валерьяновый альдегид
$C_{10}H_{14}O$	587	574	Карвол

Видно, что отклонения почти во всех случаях не превышают ошибок эксперимента и не обнаруживают систематического поведения.

Затем я вычислил отдельно значения c для Cl, Br и J, разумеется, менее точные, и нашел

$$c_{Cl} = 60, \; c_{Br} = 152, \; c_J = 198.$$

Теперь я приведу таблицу, составленную совершенно таким же образом, как выше.

Формула	$\sum c_\alpha$	$\sum c_\alpha$ выч.	Соединение
C_6H_5Cl	385	379	Хлорбензол
C_7H_7Cl	438	434	Хлортолуол
C_7H_7Cl	450	434	Хлористый бензил
C_3H_5OCl	270	270	Эпихлоргидрин
C_2OHCl_3	358	335	Хлораль
C_7H_5OCl	462	484	Хлористый бензоил
$C_7H_6Cl_2$	492	495	Хлористый бензилиден
Br_2	217	304	Бром
C_2H_5Br	251	254	Бромистый этил
C_3H_7Br	311	306	Бромистый пропил
C_3H_7Br	311	306	Бромистый изопропил
C_3H_5Br	302	309	Бромистый аллил
C_4H_5Br	353	354	Бромистый изобутил
$C_5H_{11}Br$	425	410	Бромистый изоамил
C_6H_5Br	411	474	Бромбензол
C_7H_7Br	421	576	Ортобромтолуол
$C_2H_4Br_2$	345	409	Бромистый этилен
$C_3H_6Br_2$	395	461	Бромистый пропилен
C_2H_5J	288	300	Иодистый этил
C_3H_7J	343	352	Иодистый пропил
C_3H_7J	357	352	Иодистый изопропил
C_3H_5J	338	355	Иодистый аллил
C_4H_9J	428	403	Иодистый изобутил
$C_5H_{11}J$	464	455	Иодистый изоамил

Мне кажется, что отклонения от нашей теории больше для тех веществ, которые обладают сравнительно большим молекулярным весом и малым молекулярным объемом.

Из наших предположений мы нашли, что потенциальная энергия единицы объема выражается в виде

$$P = P_\infty - K\frac{(\sum c_\alpha)^2}{v^2},$$

где K — некоторая постоянная, которую мы не можем вычислить, так как она определяется выбором значений c_α. Поэтому можно положить $K = 1$ и, таким образом, задать определение абсолютного значения c_α. Принимая это во внимание, мы получаем для потенциала, отнесенного к молекуле, следующее выражение:

$$P = P_\infty - \frac{(\sum c_\alpha)^2}{v},$$

причем P_∞ означает, естественно, другую постоянную. Но второй член правой части этого равенства можно было бы теперь приравнять разности $D_m J - A v_d$ (здесь D_m — молекулярная теплота испарения, т. е. теплота испарения, умноженная на молекулярный вес, J — механический эквивалент теплоты, A — атмосферное давление в абсолютных единицах и v_d — молярный объем пара), если бы потенциальная энергия пара была равна нулю и если бы при температуре кипения кинетическая энергия при переходе от жидкости к газу не менялась. Первое из этих предположений, на мой взгляд, сомнений не вызывает. Поскольку же мы не в состоянии обосновать второе предположение и даже не можем оценить соответствующие величины, нам не остается ничего другого, как просто использовать эту разность для вычислений.

В третьем столбце приведенной ниже таблицы я поместил величины $\sqrt{D'_m \cdot v}$ в тепловых единицах, причем D'_m означает теплоту испарения, уменьшенную на внешнюю работу (в тепловых единицах). В четвертом столбце приведены значения величины Σc_α, определенные из опытов по капиллярности, а в пятом — отношения этих величин. Изомерные соединения снова объединены в одной строке.

Соединение	Формула	$\sqrt{D'_m \cdot v}$	$\sum c_\alpha$ выч.	Отношение
Изобутилпропионат	$C_7H_{14}O_2$	1157	456	2,54
Изоамилацетат	»			
Пропилацетат	»			
Изобутилизобутират	$C_8H_{18}O_2$	1257	510	2,47
Пропиловый эфир валерьяновой кислоты	»			
Изобутилбутират	»			
Изоамилпропионат	»			
Изоамилизобутират	$C_9H_{18}O_2$	1367	559	2,45
Изобутиловый эфир валерьяновой кислоты	»			
Изоамиловый эфир валерьяновой кислоты	$C_{10}H_{10}O_2$	1464	611	2,51
Бензол	C_6H_6	795	310	2,57
Толуол	C_7H_8	902	372	2,48
Этилбензол	C_8H_{10}	1005	424	2,37
Метаксилол	C_8H_{10}			
Пропилбензол	C_9H_{12}	1122	475	2,36
Мезитилен	»			
Цимол	$C_{10}H_{14}$	1213	527	2,30
Этилформиат	$C_3H_6O_2$	719	249	2,89
Метилацетат	»			
Этилацетат	$C_4H_8O_2$	837	301	2,78
Метилпропионат	»			

Содержание	Формула	$\sqrt{D'_m \cdot v}$	$\sum c_\alpha$ выч.	Отношение
Пропилформиат	$C_4H_8O_2$			
Метилизобутират	$C_5H_{10}O_2$	882	353	2,50
Изобутиловый эфир муравьиной кислоты	»			
Этилпропионат	»			
Пропилацетат	»			
Метиловый эфир масляной кислоты	»			
Этиловый эфир изомасляной кислоты	$C_6H_{12}O_2$	971	405	2,40
Метиловый эфир валерьяновой кислоты	»			
Изобутилацетат	»			
Этиловый эфир масляной кислоты	»			
Пропилпропионат	»			
Изоамилформиат	»			

Несмотря на то, что отношение в пятом столбце отнюдь не является постоянным, а, напротив, довольно явственно зависит от состава веществ, содержащийся в таблице материал все же можно использовать для того, чтобы определить, хотя бы по порядку величины, то число, на которое необходимо умножить наши значения c_α, чтобы выразить их в выбранных нами абсолютных единицах. Для искомого множителя в среднем получается следующее значение:

$$2{,}51 \sqrt{4{,}17 \cdot 10^7} = 1{,}62 \cdot 10^4.$$

Так как проведенное выше рассмотрение показывает, что кинетическое поведение молекул при испарении изменяется (по крайней мере, если правильно наше выражение для потенциальной энергии), то я предпринял попытку найти абсолютные значения c_α еще и другим способом. При этом я исходил из следующих соображений.

Если жидкость сжимается изотермически, так что количество тепла в ней не изменяется (это мы будем теперь предполагать), то выделившаяся при сжатии теплота равняется сумме работы сжатия и работы, совершенной молекулярными силами. Значит, мы можем вычислить последнюю работу, определив количество тепла, выделившееся при сжатии. В этом нам помогает принцип Карно.

Предположим, что состояние жидкости определяется давлением p (в абсолютных единицах) и абсолютной температурой T; если мы обозначим через dQ тепло (в абсолютных единицах), подведенное к телу при бесконечно малом изменении его состояния, через dA — совершенную над телом механическую работу, и положим

$$dQ = Xdp + SdT,$$

$$dA = -pdv = -p\left(\frac{\partial v}{\partial p}dp + \frac{\partial v}{\partial T}dT\right) = pv\varkappa dp - pv\alpha dT,$$

то условие, что dQ/T и $dQ + dA$ должны быть полными дифференциалами, дает нам уравнения

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{X}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{S}{T}\right)$$

и

$$\frac{\partial}{\partial T}(X - p\varkappa) = \frac{\partial}{\partial p}(S - p\alpha).$$

При этом, очевидно, X означает количество тепла в механических единицах, подведенное к телу при изотермическом сжатии под давлением $p = 1$, S — удельную теплоемкость при постоянном давлении, $\varkappa$ — коэффициент сжимаемости, α — коэффициент теплового расширения. Из этих уравнений находим

$$Xdp = -T\left(\alpha + p\frac{\partial\alpha}{\partial p} + p\frac{\partial\varkappa}{\partial T}\right)dp.$$

Теперь следует вспомнить о том, что при описании сжимаемости жидкостей атмосферным давлением, под которым обычно находятся наши тела, можно пренебречь; кроме того, сжатие в наших экспериментах оказывается почти точно пропорциональным сжимающим силам. Следовательно, все должно происходить так, как будто бы сжимающие силы были бесконечно малыми. С учетом этого наше уравнение запишется в виде

$$Xdp = -T\alpha\, dp.$$

Предполагая теперь, что при изотермическом сжатии кинетическая энергия системы не изменяется, мы получаем уравнение

$$Xdp + \text{работа сжатия} + \text{работа молекулярных сил} = 0.$$

Если P — потенциал молекулярных сил, работа их будет

$$\frac{\partial P}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial p}dp.$$

Подставляя сюда наше выражение для величины молекулярных сил и учитывая, что работа сжатия по порядку величины равна dp^2, получаем после отбрасывания этой бесконечно малой величины второго порядка

$$\frac{T\alpha}{\varkappa} = \frac{(\sum c_\alpha)^2}{v^2},$$

где $\varkappa$ означает коэффициент сжимаемости в абсолютных единицах. Итак, мы получили еще один способ определения искомых коэффициентов пропорциональности при величинах c_α. Значения α и $\varkappa$ при температуре таяния льда я взял из таблиц Ландольта и Бернштейна. Для искомого множи-

теля получаются значения:

Ксилол	$1{,}71 \cdot 10^4$	Этиловый спирт	$1{,}70 \cdot 10^4$
Цимол	$1{,}71 \cdot 10^4$	Метиловый спирт	$1{,}74 \cdot 10^4$
Терпентинное масло	$1{,}73 \cdot 10^4$	Пропиловый спирт	$1{,}82 \cdot 10^4$
Этиловый эфир	$1{,}70 \cdot 10^4$	Амиловый спирт	$2{,}00 \cdot 10^4$

Прежде всего надо заметить, что значения коэффициента, полученные двумя разными способами, с хорошей точностью совпадают, хотя они были найдены из совершенно разных явлений. Указанные выше значения свидетельствуют о вполне удовлетворительном согласии значений; отклонения наблюдаются только для спиртов, более богатых углеродом. Этого и следовало ожидать, так как из отклонений спиртов от закона теплового расширения Менделеева и от стехиометрического закона капиллярности Р. Шиффа уже раньше был сделан вывод, что в этих соединениях размеры молекул в жидкой фазе изменяются в зависимости от температуры. Таким образом, следует также ожидать, что в таких веществах при изотермическом сжатии происходят такие молекулярные изменения, что количество содержащегося в них тепла при постоянной температуре становится функцией объема.

Резюмируя, можно сказать, что оправдалось наше фундаментальное предположение: каждому атому соответствует молекулярное поле притяжения, не зависящее от температуры и от способа, которым этот атом связывается химически с другими атомами.

В заключение следует еще указать на то, что с возрастанием атомного веса постоянные c_α в общем увеличиваются, хотя не всегда и не пропорционально. Вопрос о том, нет ли какой-либо связи между нашими силами и силами гравитационными, должен оставаться пока совершенно открытым. Необходимо еще добавить, что введение функции $\varphi(r)$, не зависящей от природы молекул, следует понимать как некое приближение, равно как и замену сумм интегралами; в действительности наша теория, по-видимому, не оправдывается для веществ с малым атомным объемом, как показывает пример с водой. Решить эти вопросы можно только в результате детальных специальных исследований.

Цюрих, 13 декабря 1900 г.

Поступила 16 декабря 1900 г.

Это первая работа Эйнштейна, написанная в год сдачи им дипломных экзаменов в Федеральном высшем техническом училище в Цюрихе (Eidgenossische Technische Hochschuhle).

1902

2

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖДУ МЕТАЛЛАМИ И ПОЛНОСТЬЮ ДИССОЦИИРОВАННЫМИ РАСТВОРАМИ ИХ СОЛЕЙ И ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ *

§ 1. Гипотетическое обобщение второго начала механической теории тепла

Второе начало механической теории тепла можно применять к таким физическим системам, с которыми можно сколь угодно точно совершать обратимые круговые процессы. При этом, в соответствии с выводом второго начала, из невозможности превращения скрытой теплоты в механическую энергию необходимо постулировать, что эти процессы могут быть осуществлены. Однако представляется сомнительным, выполняется ли этот постулат в одном важном случае применения механической теории тепла, а именно: при смешивании двух или больше газов с помощью полупроницаемых перегородок. На предпосылке о реализуемости этого процесса базируются термодинамическая теория диссоциации газов и теория разбавленных растворов.

Как известно, это предположение заключается в следующем: для каждой пары газов A и B можно изготовить две разделяющие стенки, такие, что одна будет проницаемой для A и непроницаемой для B, а другая — наоборот. Если смесь многокомпонентная, то это предположение выглядит еще более сложным и менее вероятным. Но так как опыт полностью подтвердил результаты теории, хотя мы оперировали процессами, осуществимость которых вызывает серьезные сомнения, то возникает вопрос,

* *Über die thermodynamische Theorie der Potenzialdifferenz zwischen Metallen und vollständig dissoziirten Lösungen ihrer Salze und über eine elektrische Methode zur Erforschung der Molekularkräfte.* Ann. Phys., 1902, 8, 798—814.

нельзя ли применять второе начало к неким идеальным процессам, не вступая в противоречие с опытом.

В этом смысле на основе имеющегося опыта можно высказать во всяком случае следующее положение: согласие с опытом сохранится, если второе начало распространить на физические смеси, отдельные компоненты которых удерживаются в определенных частях пространства с помощью консервативных сил, действующих на некоторых поверхностях. Это положение мы обобщим в виде следующей гипотезы.

Согласие с опытом сохранится, если второе начало применить к физическим смесям, на отдельные компоненты которых действуют произвольные консервативные силы.

В дальнейшем мы будем основываться на этой гипотезе всегда, даже тогда, когда это не кажется абсолютно необходимым.

§ 2. О зависимости разности электрических потенциалов между полностью диссоциированным раствором соли металла и электродом из того же металла от концентрации раствора и гидростатического давления

Предположим, что в цилиндрическом сосуде, ось которого совпадает с осью z декартовой системы координат, находится полностью диссоциированный раствор соли. Пусть νdo — число грамм-молекул растворенной соли в элементарном объеме do, $\nu_m do$ — число ионов металла, $\nu_s do$ — число ионов кислотных остатков в том же объеме, причем ν_m и ν_s—числа, целочисленные, кратные ν, так что выполняются равенства:

$$\nu_m = n_m \nu,$$

$$\nu_s = n_s \nu.$$

Далее, пусть $n\nu E do$ означает величину общего электрического заряда положительных ионов в do, а следовательно, и величину заряда отрицательных ионов (с точностью до бесконечно малых). Здесь n — сумма валентностей металлических ионов молекулы, E — количество электричества, необходимое для электролитического осаждения грамм-молекулы одновалентного иона.

Эти уравнения выполняются всегда, так как количеством лишних ионов одного сорта можно пренебречь.

Мы предположим далее, что на ионы металла и кислотного остатка действует внешняя консервативная сила, обладающая соответственно потенциалами (на один ион) P_m и P_s. В дальнейшем мы будем пренебрегать зависимостью плотности растворителя от давления и от плотности раство-

ренной соли и будем предполагать, что на частицы растворителя также действует консервативная сила, обладающая потенциалом (на один грамм-эквивалент растворителя) P_0, причем в do содержится $\nu_0 do$ грамм-молекул растворителя.

Пусть все силовые функции зависят только от координаты z, а система находится в электрическом, тепловом и механическом равновесии. Тогда такие величины, как концентрация ν, электрический потенциал π, осмотическое давление обоих видов ионов p_m и p_s, гидростатическое давление p_0 будут функциями только z.

Теперь в каждом объеме электролита оба вида ионов должны находиться во взаимном равновесии, что выражается уравнениями

$$-\frac{dp_m}{dz}\cdot\frac{1}{\nu}-n_m\frac{dP_m}{dz}-nE\frac{d\pi}{dz}=0,$$

$$-\frac{dp_s}{dz}\cdot\frac{1}{\nu}-n_s\frac{dP_s}{dz}+nE\frac{d\pi}{dz}=0,$$

причем

$$p_m=\nu n_m RT,$$

$$p_s=\nu n_s RT,$$

где R — постоянная, общая для ионов всех видов. Таким образом, уравнения принимают вид

$$\begin{gathered} n_m RT\frac{d\ln\nu}{dz}+n_m\frac{dP_m}{dz}+nE\frac{d\pi}{dz}=0,\\ n_s RT\frac{d\ln\nu}{dz}+n_s\frac{dP_s}{dz}-nE\frac{d\pi}{dz}=0. \end{gathered} \tag{1}$$

Если известны значения P_m и P_s для всех z, а также значения ν и π для одного определенного z, то уравнения (1) дают ν и π как функции z. Кроме того, из условия, что раствор, как целое, находится в равновесии, получается уравнение для определения гидростатического давления p_0, выражения для которого выписывать нет необходимости. Заметим только, что dp_0 не зависит от $d\nu$ и $d\pi$ потому, что мы имеем право делать любые предположения о консервативных силах, действующих на молекулы растворителя.

Представим себе теперь, что при $z=z_1$ и $z=z_2$ в раствор с ионами некоторого металла введены электроды из того же металла, причем электроды занимают только исчезающе малую часть диаметра цилиндрического сосуда. Раствор и электроды совместно образуют физическую систему, которую мы заставим совершать следующий обратимый изотермический круговой процесс, состоящий из двух частей.

Первая часть процесса: *бесконечно медленно* пропускаем через раствор количество электричества nE, применяя в качестве анода и катода электроды, расположенные при $z = z_1$ и $z = z_2$.

Вторая часть процесса: бесконечно медленно механически возвращаем обратно из z_2 в z_1 то количество металла, которое было ранее перенесено электрически из z_1 в z_2.

Прежде всего видно, что этот процесс строго обратимый, так как мысленно обе части процесса совершаются бесконечно медленно, а значит, состоят из (идеальных) равновесных состояний. Для такого процесса второе начало требует, чтобы сумма количеств тепла, подведенных к системе во время кругового процесса, обращалась в нуль. Первое начало в соединении со вторым требует, чтобы суммарная внешняя энергия, подведенная к системе во время кругового процесса, была равной нулю.

Во время первой части процесса подводится количество электрической энергии

$$-nE(\Pi_2 - \Pi_1),$$

где Π_2 и Π_1 — электрические потенциалы электродов.

Во время второй части процесса проводится энергия:

$$\int_{z_2}^{z_1} K dz;$$

здесь K — действующая в положительном направлении оси z сила, необходимая для того, чтобы n_m передвигаемых ионов металла, находящихся теперь в металлическом состоянии, удерживать в покое при произвольном значении z. Как легко видеть, K удовлетворяет уравнению

$$K - n_m \frac{dP_m}{dz} - n_m v_m \frac{dp_0}{dz} = 0.$$

При этом v_m означает объем иона в металлическом состоянии. Следовательно, указанная работа принимает значение:

$$\int_{z_2}^{z_1} K dz = -\int_{z_1}^{z_2} \left(n_m \frac{dP_m}{dz} + n_m v_m \frac{dp_0}{dz}\right) dz = -n_m \left[(P_{m2} - P_{m1}) + v_m (p_{02} - p_{01})\right],$$

причем второй индекс означает координату электрода.

Итак, мы получаем уравнение

$$n \cdot E \cdot (\Pi_2 - \Pi_1) = -n_m (P_{m2} - P_{m1}) - n_m v_m (p_{02} - p_{01}). \qquad (2)$$

Обозначая через π_1 и π_2 электрические потенциалы, существующие внутри раствора в сечениях, где находятся электроды, и интегрируя первое из уравнений (1), мы получаем

$$-n \cdot E(\pi_2 - \pi_1) = n_m(P_{m_2} - P_{m_1}) + n_m RT \ln\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right),$$

причем ν_1 и ν_2 относятся снова к электродным сечениям.
Складывая эти уравнения, находим

$$(\Pi_2 - \pi_2) - (\Pi_1 - \pi_1) = (\Delta\Pi)_2 - (\Delta\Pi)_1 = \frac{n_m RT}{nE} \ln\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right) - \frac{n_m v_m}{nE}(p_{02} - p_{01}). \tag{3}$$

Поскольку ν и p_0 совершенно не зависят друг от друга, это уравнение определяет зависимость разности потенциалов $\Delta\Pi$ между металлом и раствором от концентрации и гидростатического давления. Следует отметить, что гипотетические силы уже не входят в конечный результат. В противном случае гипотеза, введенная в § 1, привела бы к абсурду. Найденное уравнение можно разбить на два, а именно

$$\left.\begin{aligned} (\Delta\Pi)_2 - (\Delta\Pi)_1 &= \frac{n_m}{n}\frac{RT}{E}\ln\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right) \text{ при постоянном давлении,} \\ (\Delta\Pi)_2 - (\Delta\Pi)_1 &= -\frac{n_m v_m}{nE}(p_{02} - p_{01}) \text{ при постоянной концентрации.} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Окончательную формулу (3) можно было также получить и без предложенной в § 1 гипотезы, если внешние силы отождествить с силой тяжести Земли. Но тогда ν и p_0 зависели бы друг от друга, и разложение на уравнения (4) было бы недопустимым.

Следует еще кратко упомянуть, что теория Нернста об электрических силах внутри диссоциированных электролитов вместе с первым из уравнений (4) позволяет вычислить электродвижущую силу концентрационного элемента. Таким способом получается уже многократно проверенный результат, до сих пор выводившийся из специальных предположений.

§ 3. О зависимости величины $\Delta\Pi$ от природы кислоты

Рассмотрим следующее идеальное равновесное состояние. Возьмем опять цилиндрический сосуд. Поместим в области *I* и *II* полностью диссоциированные растворы солей с тождественными ионами металла (один и тот же металл и один и тот же электрический заряд иона), но с разными

ионами кислотных остатков. Эти две части сосуда соединим промежуточным объемом V, заполненным раствором обеих солей. Предположим, что в V на ионы кислотных остатков действуют силы, потенциалы которых $P_s^{(1)}$ и $P_s^{(2)}$ зависят только от z, причем эти силы такие, что лишь бесконечно малое количество ионов первого типа попадает в область II и второго типа — в область I. Кроме того, выберем $P_s^{(1)}$ и $P_s^{(2)}$ так, чтобы концентрация металлических ионов в обоих объемах I и II была одинаковой. Положим также $p_{01} = p_{02}$.

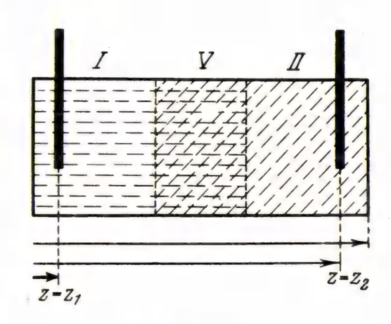


Рис. 1.

Если в единице объема будет $\nu_m^{(1)}$ металлических ионов, соответствующих первой соли, и $\nu_m^{(2)}$ ионов, соответствующих второй соли, то

$$\nu_{m1}^{(1)} = \nu_{m2}^{(2)}, \qquad \nu_{s1}^{(2)} = 0, \qquad \nu_{s2}^{(1)} = 0, \quad (1)$$

причем нижние значки означают принадлежность объемам I или II.

Для V мы получаем условие равновесия металлических ионов

$$-RT\frac{d\ln(\nu_m^{(1)} + \nu_m^{(2)})}{dz} - \varepsilon E\frac{d\pi}{dz} = 0,$$

где ε — валентность металлического иона.

Интегрируя по V и учитывая уравнения (1), мы получаем

$$\pi_2 = \pi_1. \qquad (2)$$

Далее, поместив в I и II электроды из металла, ионы которого находятся в растворе, построим следующий идеальный цикл.

Первая часть цикла: пропускаем бесконечно медленно через нашу систему количество электричества εE, используя электрод в объеме I как анод, а второй электрод — как катод.

Вторая часть цикла: возвращаем механическим путем металл, перемещенный путем электролиза из сечения $z = z_1$ в сечение $z = z_2$, снова к электроду, расположенному при $z = z_1$.

Из первого и второго начал механической теории теплоты снова заключаем, что сумма механической и электрической энергий, подведенных к системе в течение цикла, обращается в нуль. Поскольку, как легко видеть, вторая часть цикла не требует затрат энергии, мы получаем равенство

$$\Pi_2 = \Pi_1, \qquad (3)$$

причем Π_2 и Π_1 опять означают потенциалы электродов. Вычитая равенство (2) из равенства (3), получаем

$$(\Pi_2 - \pi_2) - (\Pi_1 - \pi_1) = (\Delta\Pi)_2 - (\Delta\Pi)_1 = 0,$$

и, таким образом, следующее правило:

Разность потенциалов между металлом и полностью диссоциированным раствором соли этого металла в определенном растворителе не зависит от природы отрицательных ионов; она зависит только от концентрации ионов металла. Однако при этом предполагается, что электрический заряд металлического иона в солях одинаков.

§ 4

Прежде чем перейти к изучению зависимости $\Delta\Pi$ от природы растворителя, рассмотрим кратко теорию консервативных молекулярных сил в жидкостях. При этом я возьму из опубликованной ранее статьи[1] по этому вопросу обозначения, которые должны будут также оправдывать вводимые предположения.

Предполагается, что каждой молекуле жидкости или молекуле вещества, растворенного в жидкости, соответствует некоторая постоянная c, такая, что выражение для относительного потенциала молекулярных сил двух молекул, характеризуемых индексами 1 и 2, имеет вид:

$$P = P_\infty - c_1 c_2 \varphi(r), \tag{а}$$

где $\varphi(r)$ — функция расстояния, общая для всех видов молекул. Эти силы предполагаются аддитивными, так что относительный потенциал n молекул дается выражением:

$$\text{const} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \sum_{\beta=1}^{\beta=n} c_\alpha c_\beta \varphi(r_{\alpha\beta}). \tag{б}$$

В частности, если все молекулы тождественны, то мы получаем выражение:

$$\text{const} - \frac{1}{2} c^2 \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \sum_{\beta=1}^{\beta=n} \varphi(r_{\alpha\beta}). \tag{в}$$

[1] A. Einstein. Ann. Phys., 1901, 4, 513. (Статья 1).

Если закон взаимодействия и закон распределения молекул допускает замену сумм интегралами, то это выражение переходит в следующее

$$\text{const} - \frac{1}{2} c^2 N^2 \iint d\tau \cdot d\tau' \varphi\,(r_{d\tau,\, d\tau'}).$$

Здесь N означает число молекул в единице объема. Обозначив через N_0 число молекул в грамм-эквиваленте, находим молекулярный объем жидкости $N_0/N = v$. Предполагая, что исследованию подлежит один грамм-эквивалент, и пренебрегая влиянием поверхности жидкости, запишем наше последнее выражение в форме:

$$\text{const} - \frac{1}{2}\,\frac{c^2}{v} N_0^2 \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\tau' \varphi\,(r_{0,\, d\tau'}).$$

Выберем теперь единицы для c так, что это выражение приобретает вид

$$\text{const} - \frac{c^2}{v}, \text{ т. е. положим } \frac{1}{2} N_0^2 \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\tau' \cdot \varphi\,(r_{0,\, d\tau'}) = 1. \qquad (\text{г})$$

Этим равенством устанавливается абсолютная мера для величин c. В упомянутой статье показано, что согласие с опытом не нарушается, если положить $c = \Sigma c_\alpha$, где величины c_α относятся к атомам, из которых состоит молекула.

Вычислим теперь потенциал притяжения грамм-молекулы ионов по отношению к растворителю, причем особо подчеркнем предположение, что притягивающие поля растворителя не влияют на электрические заряды ионов. Позднее наш метод позволит нам решить вопрос о допустимости этого предположения.

Если c_j означает молекулярную постоянную иона и c_e — молекулярную постоянную растворителя, то потенциал молекулы иона относительно растворителя будет иметь вид:

$$\text{const} - \sum_e c_j c_e \varphi\,(r) = \text{const} - c_j c_e N_e \int d\tau \cdot \varphi\,(r_{0,\, d\tau}),$$

где N_e — число молекул растворителя в единице объема. Поскольку $N_0/N_e = v_e$, это выражение переходит в

$$\text{const} - c_j c_e \frac{N_0}{v_e} \int d\tau \varphi\,(r_{0,\, d\tau}).$$

Однако, так как грамм-эквивалент содержит N_0 молекул иона, то для от-

носительного потенциала грамм-эквивалента иона мы получаем

$$\mathrm{const} - \frac{c_j c_e}{v_e} N_0^2 \int d\tau \varphi (r_{0,\, d\tau}) = \mathrm{const} - 2 \frac{c_j c_e}{v_e}.$$

Вводя концентрацию растворителя $1/v_e = \nu_e$, получаем формулу:

$$P_{je} = \mathrm{const} - 2 c_j c_e \nu_e. \qquad (д)$$

Если растворитель представляет собой смесь нескольких жидкостей, которые будут различаться индексами, то мы получим

$$P_{je} = \mathrm{const} - 2 c_j \sum c_e \nu_e, \qquad (д')$$

где символы ν_e означают числа грамм-молекул отдельных компонент растворителя в единице объема. Формула (д′) приближенно выполняется и в том случае, когда величины ν_e не постоянны в пространстве.

§ 5. О зависимости электрической разности потенциалов между металлом и полностью диссоциированным раствором соли этого металла от природы растворителя

Снова возьмем цилиндрический сосуд, разделенный, как и в § 3, на объемы *I*, *II* и соединяющий объем *V*. Предположим, что в объеме *I* находится первый, в объеме *II* — второй растворитель, а в объеме *V* — их смесь, причем в последнем объеме пусть действуют силы, препятствующие диффузии растворителей. Поместим в сосуд растворенную соль в состоянии полной диссоциации. На ионы кислотных остатков этой соли в объеме *V* должны действовать силы, потенциал которых P_s пусть будет выбран так, что концентрация соли в объемах *I* и *II* одинакова. Найдем теперь условие равновесия для ионов металла. Ось z снова направим параллельно оси цилиндра из объема *I* в объем *II*.

Для сил электрического происхождения, действующих на грамм-эквивалент, получается выражение

$$- \frac{n}{n_m} E \frac{d\pi}{dz}.$$

Сила осмотического давления на грамм-эквивалент равна:

$$- RT \frac{d \ln \nu}{dz}.$$

Молекулярные силы, отнесенные к грамм-эквиваленту, даются выражением:

$$-\frac{d}{dz}\left(-2c_m c_e^{(1)}\nu_e^{(1)}-2c_m c_e^{(2)}\nu_e^{(2)}\right);$$

здесь верхние индексы относятся к растворителю. Значит, искомое условие равновесия имеет вид:

$$-\frac{n}{n_m}E\frac{d\pi}{dz}-RT\frac{d\ln\nu}{dz}+\frac{d}{dz}\left(2c_m c_e^{(1)}\nu_e^{(1)}+2c_m c_e^{(2)}\nu_e^{(2)}\right)=0.$$

Интегрируя по V и учитывая, что концентрация ν в объемах I и II одинакова и что $\nu_e^{(2)}$ в I и $\nu_e^{(1)}$ в II, по предположению, равны нулю, получаем

$$\pi_2-\pi_1=\frac{n_m}{n}\frac{2c_m}{E}\left(c_e^{(2)}\nu_e^{(2)}-c_e^{(1)}\nu_e^{(1)}\right),$$

причем верхние индексы относятся к объемам I или II соответственно.

Представим себе теперь, что в объемы I и II помещены электроды из металла, соль которого находится в растворе; построим круговой процесс, при котором через систему пропускается количество электричества $(n/n_m)E$ и снова возвращается перенесенное количество металла назад механическим путем, что не требует работы, если предположить равенство гидростатических давлений в объемах I и II. Применяя первое и второе начало термодинамики, получаем

$$\Pi_2-\Pi_1=0.$$

Вычитая оба результата, находим

$$(\Pi_2-\pi_2)-(\Pi_1-\pi_1)=(\Delta\Pi)^{(2)}-(\Delta\Pi)^{(1)}=-\frac{n_m}{n}\frac{2c_m}{E}\left(c_e^{(2)}\nu_e^{(2)}-c_e^{(1)}\nu_e^{(1)}\right).$$

Если каждый из двух растворителей представляет собой смесь нескольких непроводящих жидкостей, то получается более общая формула

$$(\Delta\Pi)^{(2)}-(\Delta\Pi)^{(1)}=\frac{n_m}{n}\frac{2c_m}{E}\left(\sum c_e^{(2)}\nu_e^{(2)}-\sum c_e^{(1)}\nu_e^{(1)}\right),$$

в которой ν_e означает число грамм-молекул компоненты растворителя в элементе объема смеси растворителей.

Следовательно, разность потенциалов $\Delta\Pi$ зависит от природы растворителя. На этой зависимости можно основать метод исследования молекулярных сил.

§ 6. Метод определения постоянных *c* для ионов металла и для растворителя

Пусть в цилиндрическом сосуде находятся два полностью диссоциированных раствора солей; эти соли будем обозначать нижними индексами. Пусть растворитель во всем сосуде одинаков, будем обозначать его верхним индексом. Снова разделим сосуд на объемы *I*, *II* и соединяющий объем *V*. В объем *I* поместим только первую соль, в объем *II* — только вторую соль; пусть в объеме *V* происходит диффузия двух солей. Введем в объемы *I* и *II* электроды из металлов, соответствующих ионам в растворе, с потенциалами Π_1 и Π_2'; ко второму электроду припаяем кусок металла, из которого состоит первый электрод, причем потенциал этого куска пусть будет Π_2. Обозначив электрические потенциалы внутри несмешанных растворов, находящихся в объемах *I* и *II*, символами π_1 и π_2, мы получим соотношение:

$$(\Pi_2 - \Pi_1)^{(1)} = (\Pi_2 - \Pi_2') + (\Pi_2' - \pi_2)^{(1)} + (\pi_2 - \pi_1)^{(1)} - (\Pi_1 - \pi_1)^{(1)}.$$

Если теперь мы изготовим точно такую же установку, с тем единственным различием, что возьмем другой растворитель, обозначаемый верхним индексом (2), то получим соотношение:

$$(\Pi_2 - \Pi_1)^{(2)} = (\Pi_2 - \Pi_2') + (\Pi_2' - \pi_2)^{(2)} - (\pi_2 - \pi_1)^{(2)} - (\Pi_1 - \pi_1)^{(2)}.$$

Вычитая отсюда первое соотношение и учитывая найденный в § 5 результат, находим

$$(\Pi_2 - \Pi_1)^{(2)} - (\Pi_2 - \Pi_1)^{(1)} = [(\pi_2 - \pi_1)^{(2)} - (\pi_2 - \pi_1)^{(1)}] - \\ - \frac{2}{E}\left[\left(\frac{c_m n_m}{n}\right)_2 - \left(\frac{c_m n_m}{n}\right)_1\right](c_e^{(2)}\nu_e^{(2)} - c_e^{(1)}\nu_e^{(1)}).$$

Обобщение этого вывода на случай, когда имеются смеси растворителей, легко получается методом, применявшимся в § 5.

Значения левой части этого равенства получаются непосредственно из опыта. Определением первого члена в правой части мы займемся в следующем параграфе; пока же отметим, что этот член можно вычислить по данным концентрациям и молекулярным проводимостям взятых ионов в рассматриваемом растворителе, если построить соответствующую экспериментальную установку. Поэтому наше соотношение позволяет вычислить второй член в правой части.

Воспользуемся этим обстоятельством для того, чтобы определить постоянные *c* для ионов металла и чтобы проверить наши гипотезы. В серии экспериментов описанного выше типа мы применим те же самые два рас-

творителя. Тогда для всей серии исследований будет оставаться постоянной величина:

$$\frac{2}{E}(c_e^{(2)}\nu_e^{(2)} - c_e^{(1)}\nu_e^{(1)}) = k = \text{const}.$$

Приравнивая $n_1/n_{m1} = E_1$ и т. д. соответственно валентности иона первого и т. д. металла, находим, что последний вычисленный член правой части служит относительной мерой величины

$$\left(\frac{c_{m_2}}{\varepsilon_2} - \frac{c_{m_1}}{\varepsilon_1}\right).$$

Исследуя таким образом все парные комбинации металлов, получаем в относительных единицах величины

$$\left(\frac{c_{mj}}{\varepsilon_j} - \frac{c_{mk}}{\varepsilon_k}\right).$$

Сами величины c_m/ε в тех же единицах можно получить, если выполнить аналогичное исследование в условиях, когда в состав солей и электродов в объемах I и II входит один и тот же металл, а ε, т. е. валентность (электрический заряд) иона металла, в этих двух объемах разная. Тогда можно определить и сами значения величин c_m в тех же единицах для отдельных металлов. Ряд таких исследований даст, таким образом, отношения величин c_m, т. е. констант молекулярного притяжения ионов металлов. Этот ряд величин c_m не должен зависеть от природы взятых солей, а отношения полученных таким способом c_m не должны зависеть от природы обоих растворителей, которые мы применяли в исследованиях. Далее необходимо потребовать, чтобы величины c_m были независимыми от электрического заряда (валентности) иона. Если это так, то сделанное выше предположение о том, что молекулярные силы не действуют на электрические заряды ионов, будет правильным.

Найти хотя бы приближенные абсолютные значения величин c_m можно, взяв приближенные значения величин k для обоих растворителей из цитированной выше статьи и применив формулу $c = \Sigma c_\alpha$. Конечно, здесь следует заметить, что как раз для жидкостей, чаще всего применяемых в качестве растворителей, а именно для воды и спирта, нельзя установить справедливость закона притяжения с помощью явлений капиллярности, испарения и сжимаемости.

С таким же успехом наш результат позволяет изучать константы c_e растворителей, если исследованию подвергать ионы двух металлов и варьировать растворители, так что теперь постоянной можно считать величину

$$\frac{2}{E}\left[\left(\frac{c_m n_m}{n}\right)_2 - \left(\frac{c_m n_m}{n}\right)_1\right].$$

Изучая также смеси растворителей, мы можем исследовать все жидкости, не проводящие электричество. Из таких опытов можно вычислить относительные значения величин c_α для атомов, образующих молекулы жидкости. Здесь также открывается множество возможностей проверить теорию, поскольку величины c_α можно определять как угодно большим числом способов. Результат также не должен зависеть от выбора металла.

§ 7. Вычисление $(\pi_2 - \pi_1)$

Изучим теперь более подробно процесс диффузии в объеме V. Предположим, что переменные величины зависят только от z, причем ось z выбранной нами декартовой системы координат совпадает с осью нашего сосуда. Пусть $\nu_{m1}, \nu_{s1}, \nu_{m2}$ и ν_{s2} представляют собой зависящие от z концентрации (число грамм-эквивалентов в единице объема) четырех сортов ионов, $\varepsilon_{m1}E$, $-\varepsilon_{s1}E$, $\varepsilon_{m2}E$ и $-\varepsilon_{s2}E$ — их электрические заряды, π — электрический потенциал. Так как заметные электрические заряды нигде не появляются, то для всех z приближенно выполняется равенство:

$$\nu_{m1}\varepsilon_{m1} - \nu_{s1}\varepsilon_{s1} + \nu_{m2}\varepsilon_{m2} - \nu_{s2}\varepsilon_{s2} = 0. \tag{α}$$

Кроме того, для каждого сорта ионов мы получаем уравнение, выражающее тот факт, что приращение числа ионов определенного вида в элементе объема за единицу времени равно разности чисел молекул, входящих в этот объем и выходящих из него за то же время:

$$\left.\begin{aligned} v_{m1}\frac{\partial}{\partial z}\left(RT\,\frac{\partial \nu_{m1}}{\partial z} + \varepsilon_{m1}\nu_{m1}E\,\frac{\partial \pi}{\partial z}\right) &= \frac{\partial \nu_{m1}}{\partial t}\,,\\ v_{s1}\frac{\partial}{\partial z}\left(RT\,\frac{\partial \nu_{s1}}{\partial z} - \varepsilon_{s1}\nu_{s1}\frac{\partial \pi}{\partial z}\right) &= \frac{\partial \nu_{s1}}{\partial t}\,,\\ \dots\dots\dots\dots\dots&\dots\dots\\ \dots\dots\dots\dots\dots&\dots\dots \end{aligned}\right\} \tag{β}$$

где символ v с соответствующим индексом означает постоянную скорость, сообщаемую грамм-эквиваленту рассматриваемого иона в растворе единичной механической силой.

Эти четыре уравнения вместе с граничными условиями полностью определяют происходящий процесс, так как они позволяют однозначно вычислить для каждого момента времени пять величин

$$\frac{\partial \pi}{\partial z}\,,\quad \frac{\partial \nu_{m1}}{\partial t}\,,\ \dots,\ \frac{\partial \nu_{s2}}{\partial t}\,.$$

Однако общее рассмотрение проблемы было бы сопряжено с большими трудностями, так как уравнения (β) являются нелинейными относительно неизвестных. Мы ограничимся только определением $\pi_2 - \pi_1$. Умножим уравнения (β) соответственно на ε_{m1}, $-\varepsilon_{s1}$, ε_{m2}, $-\varepsilon_{s2}$ и с учетом (α) получим

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0,$$

причем

$$\varphi = RT\left(v_{m1}\varepsilon_{m1}\frac{\partial \nu_{m1}}{\partial z} - v_{s1}\varepsilon_{s1}\frac{\partial \nu_{s1}}{\partial z} + \cdot - \cdot\right) + \\ + (v_{m1}\varepsilon_{m1}^2\nu_{m1} + v_{s1}\varepsilon_{s1}^2\nu_{s1} + \cdot + \cdot)\frac{\partial \pi}{\partial z}.$$

Интегрируя это уравнение по z и учитывая, что всюду, где диффузия не происходит, производные

$$\frac{\partial \nu_{m1}}{\partial z}, \quad \frac{\partial \nu_{s1}}{\partial z}, \ldots, \frac{\partial \pi}{\partial z}$$

обращаются в нуль, мы получаем

$$\varphi = 0.$$

Поскольку время следует считать постоянным, можно написать

$$d\pi = -\frac{RT(v_{m1}\varepsilon_{m1}d\nu_{m1} - v_{s1}\varepsilon_{s1}d\nu_{s1} + v_{m2}\varepsilon_{m2}d\nu_{m2} - v_{s2}\varepsilon_{s2}d\nu_{s2})}{v_{m1}\varepsilon_{m1}^2\nu_{m1} + v_{s1}\varepsilon_{s1}^2\nu_{s1} + v_{m2}\varepsilon_{m2}^2\nu_{m2} + v_{s2}\varepsilon_{s2}^2\nu_{s2}}.$$

Выражение в правой части в общем случае не является полным дифференциалом, а это значит, что $\Delta\Pi$ определяется не только концентрациями в областях, где диффузия не происходит, но и характером диффузионного процесса. Тем не менее выполнить интегрирование можно, несколько видоизменив постановку опыта.

Представим себе, что объем V разбит на три части (1), (2) и (3), причем перед началом опыта эти части разделены одна от другой перегородками. Пусть объем (1) сообщается с объемом I, объем (3) — с объемом II, а в объеме (2) пусть растворены сразу обе соли, с точно такими же концентрациями, как в I или II. Итак, перед началом опыта в объемах I и (1) находится в растворенном виде только первая соль, в объемах II и (3) — только вторая, в объеме (2) — смесь обеих солей. При этом концентрация повсюду постоянна. В начале опыта перегородки убираются и затем сразу измеряется разность потенциалов между электродами. Для этого же времени можно выполнить интегрирование по диффундирующем слоям, так как

в первом диффундирующем слое постоянны ν_{m1} и ν_{s1}, во втором — постоянны ν_{m2} и ν_{s2}.

Интегрирование дает

$$\pi_2 - \pi_1 = RT \left\{ \frac{v_{m1} - v_{s1}}{v_{m1}\varepsilon_{m1} + v_{s1}\varepsilon_{s1}} \ln \left[1 + \frac{v_{m1}\varepsilon_{m1}^2\nu_{m1} + v_{s1}\varepsilon_{s1}^2\nu_{s1}}{v_{m2}\varepsilon_{m2}^2\nu_{m2} + v_{s2}\varepsilon_{s2}^2\nu_{s2}} \right] - \right.$$

$$\left. - \frac{v_{m2} - v_{s2}}{v_{m2}\varepsilon_{m2} + v_{s2}\varepsilon_{s2}} \ln \left[1 + \frac{v_{m2}\varepsilon_{m2}^2\nu_{m2} + v_{s2}\varepsilon_{s2}^2\nu_{s2}}{v_{m1}\varepsilon_{m1}^2\nu_{m1} + v_{s1}\varepsilon_{s1}^2\nu_{s1}} \right] \right\}.$$

Метод упрощается, если в объемы I и II возможно поместить одни и те же ионы кислотного остатка в одинаковой концентрации. Соединяя в этом случае объем I непосредственно с объемом II, следует для начала процесса диффузии положить

$$\frac{\partial(\nu_{s1} + \nu_{s2})}{\partial z} = 0; \qquad \nu_{s1} + \nu_{s2} = \nu_s = \text{const}.$$

По предположению также имеем

$$\varepsilon_{s1} = \varepsilon_{s2} = \varepsilon_s \quad \text{и} \quad v_{s1} = v_{s2} = v_s.$$

Тогда равенство (α) принимает вид:

$$\nu_{m1}\varepsilon_{m1} + \nu_{m2}\varepsilon_{m2} - \nu_s\varepsilon_s = 0. \qquad (\alpha')$$

Первое и второе уравнения системы (β) не изменяются, а из третьего и четвертого после сложения их получается:

$$v_s \frac{\partial}{\partial z}\left(RT \frac{\partial \nu_s}{\partial z} - \varepsilon_s \nu_s E \frac{\partial \pi}{\partial z} \right) = \frac{\partial \nu_s}{\partial t}.$$

Исключая с помощью равенства (α') из измененной таким образом системы (β) производные по времени, мы получаем, как и прежде, выражение для $d\pi$, являющееся полным дифференциалом.

Интегрируя, находим

$$\pi_2 - \pi_1 = -\frac{RT}{E} \frac{v_{m2} - v_{m1}}{v_{m2}\varepsilon_{m2} - v_{m1}\varepsilon_{m1}} \ln \frac{\varepsilon_{m2}^2 v_{m2}\nu_{m2} + \varepsilon_s^2 v_s \nu_s}{\varepsilon_{m1}^2 v_{m1}\nu_{m1} + \varepsilon^2 v_s \nu_s},$$

причем теперь числовые индексы означают пределы интегрирования. Учитывая соотношения

$$\varepsilon_{m1}\nu_{m1} = \varepsilon_s\nu_s = \varepsilon_{m2}\nu_{m2},$$

мы получаем еще более простую формулу:

$$\pi_2 - \pi_1 = -\frac{RT}{E} \frac{v_{m2} - v_{m1}}{v_{m2}\varepsilon_2 - v_{m1}\varepsilon_1} \ln \frac{\varepsilon_{m2}v_{m2} + \varepsilon_s v_s}{\varepsilon_{m1}v_{m1} + \varepsilon_s v_s}.$$

В заключение я хотел бы извиниться за то, что предлагаю здесь лишь общий план трудоемкого исследования и сам не занимаюсь экспериментом; для этого у меня нет возможностей. Но эта работа все же достигнет своей цели, если после знакомства с ней кто-нибудь займется экспериментальным исследованием проблемы молекулярных сил.

Берн, апрель 1902 г.

Поступила 30 апреля 1902 г.

Исследование поведения молекул в жидкости и растворе, с которого Эйнштейн начал свою деятельность, приводит его к работам по термодинамике (статьи 3—5) и по броуновскому движению (статьи 6, 8, 9, 14, 15).

3

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОВОГО РАВНОВЕСИЯ И ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ*

Как ни велики достижения кинетической теории теплоты в области физики газов, теория эта до сих пор не имеет под собой удовлетворительной механической основы, поскольку законы теплового равновесия и второе начало термодинамики пока еще не удалось получить из одних только уравнений механики и теории вероятности, хотя Максвелл и Больцман в своих теориях почти достигли этой цели. В настоящем исследовании ставится задача восполнить этот пробел. Одновременно с этим получается обобщение второго начала, имеющее большое значение для применений термодинамики. Кроме того, математическое выражение для энтропии выводится с точки зрения механики.

§ 1. Механическое изображение физической системы

Представим себе, что произвольная физическая система может быть описана как механическая система, состояние которой однозначно определяется очень большим числом координат $p_1, \ldots, p_n$ и соответственным числом скоростей

$$\frac{dp_1}{dt}, \ldots, \frac{dp_n}{dt}.$$

Допустим, что энергия E этой механической системы складывается из двух частей — потенциальной энергии V и кинетической энергии L. Пусть первая будет функцией одних только координат, вторая же — квадра-

* *Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.* Ann. Phys., 1902, 9, 417—433. (Ср. статью 28.— *Ред.*)

тичной функцией их производных

$$\frac{dp_\nu}{dt} = p'_\nu,$$

с коэффициентами из произвольных функций от p. Предположим, что на массы системы действуют внешние силы двоякого рода. Силы первого рода обладают потенциалом V_a и отражают внешние условия (силу тяжести, нетепловое действие твердых стенок и т. д.); потенциал этот может явно зависеть от времени, но производная его по времени должна быть достаточно малой. Силы второго рода не сводятся к потенциалу и быстро изменяются во времени. Их следует рассматривать как силы, обеспечивающие подвод тепла. Если такие силы отсутствуют, а внешний потенциал V_a не зависит явно от времени, мы получаем адиабатический процесс.

Введем еще в качестве переменных, описывающих состояние системы (переменные состояния), линейные комбинации скоростей — импульсы $q_1, \ldots q_n$, определенные системой n уравнений вида

$$q_\nu = \frac{\partial L}{\partial p'_\nu},$$

где L — функция $p_1, \ldots, p_n$ и $p'_1, \ldots, p'_n$.

§ 2. О распределении возможных состояний между тождественными адиабатическими стационарными системами при почти одинаковом содержании энергии

Представим себе бесконечно большое число (N) тождественных систем, энергия которых распределяется непрерывно в интервале между двумя мало отличающимися значениями $\overline{E}$ и $\overline{E} + \delta E$. Предположим, что внешние силы непотенциального типа отсутствуют и что потенциал V_a не зависит явно от времени, так что наши системы являются консервативными. Исследуем распределение по состояниям, считая его стационарным.

Сделаем предположение, что помимо энергии $E = L + V_a + V_i$, или функции от этой величины, в изолированной системе не существует другой постоянной во времени функции, зависящей только от переменных состояния p и q; в дальнейшем мы будем рассматривать только системы, удовлетворяющие этому условию. Сделанное предположение равносильно допущению, что распределение наших систем по состояниям определяется

только величиной E и что распределение устанавливается само собой при любых начальных значениях переменных состояния, если только они удовлетворяют нашему условию для энергии. В самом деле, если бы для системы существовало еще одно условие типа $\varphi(p_1,\ldots, q_n) = \mathrm{const}$, неприводимое к виду $\varphi(E) = \mathrm{const}$, то соответствующим выбором начальных условий можно было, очевидно, добиться того, чтобы для каждой из N систем функция φ приняла любое наперед заданное значение. Но так как эти значения не меняются со временем, то отсюда следует, например, что сумме $\Sigma\varphi$, распространенной на все системы, при заданном значении E можно было бы придать любое наперед заданное значение, выбирая соответствующие начальные условия. Но, с другой стороны, $\Sigma\varphi$ однозначно вычисляется из распределения по состояниям, так что разным значениям $\Sigma\varphi$ отвечают разные распределения по состояниям. Таким образом оказывается, что существование второго такого интеграла φ с необходимостью ведет к следствию, что распределение по состояниям не определяется одной лишь энергией E и что оно обязательно должно зависеть от начальных состояний систем.

Обозначая символом g бесконечно малую область изменения всех переменных состояния $p_1,\ldots, p_n, q_1,\ldots, q_n$, выбираемую так, что значение $E(p_1,\ldots,q_n)$ лежит между $\bar{E}$ и $\bar{E} + \delta E$, если переменные состояния принадлежат области g, мы можем написать для распределения по состояниям уравнение следующего вида:

$$dN = \psi(p_1, \ldots, q_n)\int\limits_g dp_1, \ldots, dq_n,$$

где dN — число систем, переменные состояния которых в данное время находятся в области g. Это уравнение выражает условие стационарности распределения.

Выберем теперь бесконечно малую область G. Количество систем, переменные состояния которых в некоторый заданный момент времени $t = 0$ принадлежат области G, будет

$$dN = \psi(P_1, \ldots, Q_n)\int\limits_G dP_1 \ldots dQ_n,$$

где большие буквы указывают на то, что переменные относятся к $t = 0$.

Допустим теперь, что прошло произвольное время t. Если система при $t = 0$ обладала определенными значениями переменных состояния $P_1,\ldots, Q_n$, то к моменту времени $t = t$ она будет обладать определенными значениями переменных $p_1,\ldots, q_n$. Системы, переменные состояния которых при $t = 0$ принадлежали области G, и притом только такие системы, к моменту

времени $t = t$ будут принадлежать к определенной области g, так что выполняется уравнение

$$dN = \psi(p_1, \ldots, q_n)\int\limits_g dp_1 \ldots dq_n.$$

Но для каждой такой системы справедлива теорема Лиувилля, которая может быть выражена в виде:

$$\int dP_1 \ldots dQ_n = \int dp_1 \ldots dq_n.$$

Из трех последних уравнений следует [1]

$$\psi(P_1, \ldots, Q_n) = \psi(p_1, \ldots, q_n).$$

Следовательно, ψ есть инвариант системы, который в соответствии со сказанным выше должен иметь вид: $\psi(p_1, \ldots, q_n) = \psi^*(E)$. Однако для всех рассмотренных систем $\psi^*(E)$ отличается от $\psi^*(\bar{E}) = \text{const}$ лишь на бесконечно малую величину, и наше уравнение состояния гласит просто

$$dN = A\int\limits_g dp_1 \ldots dq_n,$$

где через A обозначена величина, независимая от p и q.

§ 3. О (стационарной) вероятности состояний системы S, которая механически связана с системой Σ, обладающей относительно бесконечно большой энергией

Снова рассмотрим бесконечно большое число (N) механических систем, энергия которых заключена между двумя бесконечно мало отличающимися пределами $\bar{E}$ и $\bar{E} + \delta\bar{E}$. Пусть каждая из таких механических систем, в свою очередь, представляет собой механическое соединение системы S с переменными состояния $p_1, \ldots, q_n$ и системы Σ с переменными состояния $\pi_1, \ldots, \chi_n$. Выражение для полной энергии обеих систем пусть будет таким, чтобы теми частями энергии, которые возникают вследствие воздействия масс одной подсистемы на массы другой подсистемы, можно было пренеб-

[1] Ср. L. B o l t z m a n n. Gastheorie. T. II, § 32 и 37. (См. перевод: Л. Б о л ь ц м а н. Лекции по теории газов. М., 1953, стр. 348, 368.— *Ред.*).

речь по сравнению с энергией E подсистемы S. Допустим далее, что энергия H подсистемы Σ бесконечно велика по сравнению с E. Тогда с точностью до бесконечно малых величин высшего порядка можно положить

$$\mathsf{E} = \mathrm{H} + E.$$

Выберем теперь бесконечно малую по всем переменным состояния $p_1, \ldots, q_n, \pi_1, \ldots, \chi_n$ область g, такую, что E лежит между постоянными значениями $\overline{\mathsf{E}}$ и $\overline{\mathsf{E}} + \delta\overline{\mathsf{E}}$. Тогда число dN систем, переменные состояния которых принадлежат области g, в соответствии с результатом предыдущего параграфа, будет:

$$dN = A \int\limits_g dp_1 \ldots d\chi_n.$$

Заметим теперь, что вместо A можно взять какую-нибудь непрерывную функцию энергии, при $\mathsf{E} = \overline{\mathsf{E}}$ принимающую значение A. Ведь вследствие этого наш результат изменится лишь бесконечно мало. В качестве такой функции мы выберем $A' e^{-2h\mathsf{E}}$, где h — пока произвольная постоянная, которую мы скоро определим. Таким образом, напишем

$$dN = A' \int\limits_g e^{-2h\mathsf{E}} \, dp_1 \ldots d\chi_n.$$

Спросим теперь: сколько систем находится в состояниях, которым соответствуют значения p_1, находящиеся между p_1 и $p_1 + dp_1$, значения p_2 — между p_2 и $p_2 + dp_2, \ldots$, значения q_n — между q_n и $q_n + dq_n$, но $\pi_1, \ldots, \chi_n$ имеют произвольные значения, совместимые с условиями наших систем? Обозначая это число через dN', получаем:

$$dN' = A' e^{-2hE} \, dp_1 \ldots dq_n \int e^{-2h\mathrm{H}} \, d\pi_1 \ldots d\chi_n.$$

При этом интегрирование распространяется на такие значения переменных состояния, для которых H лежит между $\overline{\mathsf{E}} - E$ и $\overline{\mathsf{E}} - E + \delta\overline{\mathsf{E}}$. Теперь мы утверждаем, что значение h следует выбирать таким и только таким, чтобы интеграл в нашем уравнении не зависел от E.

Интеграл $\int e^{-2h\mathrm{H}} d\pi_1 \ldots d\chi_n$, в котором пределы интегрирования определяются значениями $\overline{\mathsf{E}}$ и $\overline{\mathsf{E}} + \delta\overline{\mathsf{E}}$, при определенном $\delta\overline{\mathsf{E}}$, очевидно, является функцией только E; обозначим ее через $\chi(\mathsf{E})$. Интеграл в выражении для dN' тогда можно записать в виде

$$\chi(\overline{\mathsf{E}} - E).$$

Так как энергия E бесконечно мала по сравнению с $\overline{\mathsf{E}}$, то с точностью до

бесконечно малых высшего порядка этому выражению можно придать вид

$$\chi(\overline{\mathsf{E}} - E) = \chi(\overline{\mathsf{E}}) - E\chi'(\overline{\mathsf{E}}).$$

Следовательно, условие, необходимое и достаточное для того, чтобы этот интеграл не зависел от E, гласит

$$\chi'(\overline{\mathsf{E}}) = 0\,.$$

Но теперь можно положить

$$\chi(\mathsf{E}) = e^{-2h\mathsf{E}}\,\omega(\mathsf{E}).$$

где $\omega(\mathsf{E}) = \int d\pi_1 \ldots d\chi_n$, причем интегрирование распространяется на все значения переменных, для которых энергия лежит между E и $\mathsf{E} + \delta\mathsf{E}$.

Значит, найденное для h условие принимает вид:

$$e^{-2h\overline{\mathsf{E}}}\omega(\overline{\mathsf{E}})\left\{-2h + \frac{\omega'(\overline{\mathsf{E}})}{\omega(\overline{\mathsf{E}})}\right\} = 0,$$

или

$$h = \frac{1}{2}\frac{\omega'(\overline{\mathsf{E}})}{\omega(\overline{\mathsf{E}})}\,.$$

Таким образом, для h всегда существует одно и только одно значение, удовлетворяющее найденным условиям. Поскольку далее, как будет показано в следующих параграфах, $\omega(\mathsf{E})$ и $\omega'(\mathsf{E})$ всегда положительны, то и h будет всегда положительной величиной.

Если мы выберем h этим способом, то интеграл сведется к величине, независимой от E, так что число систем, переменные которых $p_1, \ldots, q_n$ лежат в указанных пределах, будет равно:

$$dN' = A'' e^{-2hE} dp_1 \ldots dq_n.$$

Следовательно, и при другом значении A'' мы получили прежнее выражение для вероятности того, что переменные состояния системы, связанной механически с другой системой, обладающей относительно бесконечно большой энергией, находятся между бесконечно близкими пределами для случая, когда состояние стационарное.

§ 4. Доказательство положительности величины h

Пусть $\varphi(x)$ — однородная квадратичная функция переменных $x_1, \ldots$ $\ldots, x_n$. Рассмотрим величину $z = \int dx_1 \ldots dx_n$, причем пределы интегрирования определяются условием, что $\varphi(x)$ принимает значения между некоторой

величиной y и $y + \Delta$, где Δ — постоянная. Мы утверждаем, что величина z, являющаяся функцией только y, всегда растет с увеличением переменной y, если $n > 2$.

Вводя новые переменные $x_1 = \alpha x_1', \ldots, x_n = \alpha x_n'$, причем $\alpha = \text{const}$, получаем

$$z = \alpha^n \int dx_1' \ldots dx_n'.$$

Далее получаем $\varphi(x) = \alpha^2 \varphi(x')$. Значит, пределы интегрирования для $\varphi(x')$ в полученном интеграле будут

$$\frac{y}{\alpha^2} \text{ и } \frac{y+\Delta}{\alpha^2}.$$

Далее, если Δ — величина бесконечно малая, что мы будем предполагать, то получаем

$$z = \alpha^{n-2} \int dx_1' \ldots dx_n'.$$

При этом $\varphi(x')$ всегда находится между пределами

$$\frac{y}{\alpha^2} \text{ и } \frac{y+\Delta}{\alpha^2}.$$

Предшествующее уравнение можно записать в виде

$$z(y) = \alpha^{n-2} z\left(\frac{y}{\alpha^2}\right).$$

Выбирая положительный множитель α и $n > 2$, всегда имеем

$$\frac{z(y)}{z(y/\alpha^2)} > 1,$$

что и требовалось доказать.

Этот результат мы используем для доказательства положительности h.

Мы нашли, что

$$h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(\mathsf{E})}{\omega(\mathsf{E})},$$

причем

$$\omega(\mathsf{E}) = \int dp_1 \ldots dq_n$$

и E принимает значения между $\bar{\mathsf{E}}$ и $\bar{\mathsf{E}} + \delta\bar{\mathsf{E}}$. По определению величина $\omega(\mathsf{E})$ заведомо положительна, и нам остается лишь показать, что производная $\omega'(\mathsf{E})$ также всегда положительна.

Выберем E_1 и E_2 так, чтобы было $\mathsf{E}_2 > \mathsf{E}_1$, и докажем, что $\omega(\mathsf{E}_2) > \omega(\mathsf{E}_1)$, разлагая $\omega(\mathsf{E}_1)$ на бесконечно большое число слагаемых вида

$$d[\omega(\mathsf{E}_1)] = dp_1 \ldots dp_n \int dq_1 \ldots dq_n.$$

В написанном интеграле переменные p принимают определенные значения, а именно такие, что $V \leqslant \mathsf{E}_1$. Пределы интегрирования определяются так, что L находится между $\mathsf{E}_1 - V$ и $\mathsf{E}_1 + \delta\overline{\mathsf{E}} - V$.

Каждому такому бесконечно малому слагаемому соответствует в $\omega(\mathsf{E}_2)$ вклад

$$d[\omega(\mathsf{E}_2)] = dp_1 \ldots dp_n \int dq_1 \ldots dq_n,$$

где p и q принимают те же значения, что и в $d[\omega(\mathsf{E}_1)]$, но L принимает значения между $\mathsf{E}_2 - V$ и $\mathsf{E}_2 - V + \delta\overline{\mathsf{E}}$.

Таким образом, в соответствии с только что доказанной теоремой

$$d[\omega(\mathsf{E}_2)] > d[\omega(\mathsf{E}_1)].$$

Следовательно,

$$\sum d[\omega(\mathsf{E}_2)] > \sum d[\omega(\mathsf{E}_1)],$$

причем суммирование распространяется на все соответствующие области переменных p.

Однако, если суммирование распространить на все значения p, то

$$\sum d[\omega(\mathsf{E}_1)] = \omega(\mathsf{E}_1),$$

так что

$$V \leqslant \mathsf{E}_1.$$

Далее имеем

$$\sum d[\omega(\mathsf{E}_2)] < \omega(\mathsf{E}_2),$$

так как область изменения переменных p, определяемая уравнением

$$V \leqslant \mathsf{E}_2,$$

полностью включает в себя область, определяемую уравнением

$$V \leqslant \mathsf{E}_1.$$

§ 5. О тепловом равновесии

Возьмем теперь некоторую систему S вполне определенного устройства и назовем ее термометром. Приведем ее в механическое взаимодействие с системой Σ, обладающей относительно бесконечно большой энергией. Если состояние в целом будет стационарным, то состояние термометра определится уравнением

$$dW = Ae^{-2hE}\, dp_1 \ldots dq_n,$$

причем dW означает вероятность того, что значения переменных, описывающих состояние термометра, находятся в указанных здесь пределах. При этом постоянные A и h связаны соотношением

$$1 = A \int e^{-2hE}\, dp_1 \ldots dq_n;$$

здесь интегрирование распространяется на все возможные значения переменных состояния. Значит, величина h полностью определяет состояние термометра. Назовем h температурной функцией, заметив, что, в соответствии со сказанным выше, каждая наблюдаемая в системе S величина H должна быть функцией только h, пока потенциал V_a остается постоянным, как мы предполагали. Но величина h зависит только от состояния системы Σ (§ 3) и, следовательно, не зависит от того, каким образом осуществляется тепловая связь систем Σ и S. Отсюда сразу следует теорема: если система Σ связана с двумя бесконечно малыми системами-термометрами S и S', то этим обоим термометрам соответствует одна и та же величина h. Если системы S и S' тождественны, то им соответствует еще и одно единственное значение наблюдаемой величины H.

Введем теперь только тождественные термометры S и назовем H наблюдаемой мерой температуры. Мы получаем, следовательно, теорему: наблюдаемая в S мера температуры H не зависит от способа механической связи систем Σ и S. По нашему предположению, величина H определяет h; в свою очередь, h определяет энергию E системы Σ, а энергия определяет состояние системы.

Из доказанного немедленно следует, что две системы Σ_1 и Σ_2 в случае механической связи не могут образовать систему, находящуюся в стационарном состоянии, если два соединенных с ними термометра S не показывают одинаковой меры температуры, или, что то же самое, если они не обладают одинаковой температурной функцией. Поскольку состояние систем Σ_1 и Σ_2 полностью определяется величинами h_1 и h_2, или H_1 и H_2, то отсюда следует, что температурное равновесие может существовать только при условии $h_1 = h_2$ или $H_1 = H_2$.

Теперь остается еще показать, что две системы с одинаковой температурной функцией h (или одинаковой мерой температуры H) можно соединить механически в одну единую систему с той же температурной функцией.

Объединим теперь две механические системы Σ_1 и Σ_2 механически в одну систему, но так, чтобы слагаемые энергии, содержащие переменные состояния обеих систем, были бесконечно малыми. Как Σ_1, так и Σ_2 соединим с бесконечно малым термометром S. Его показания H_1 и H_2 с точностью до бесконечно малых величин будут совпадать, потому что они относятся только к разным местам единой системы, находящейся в стационарном состоянии. Разумеется, будут совпадать также h_1 и h_2. Представим себе теперь, что общие для обеих систем слагаемые энергии бесконечно медленно убывают до нуля. При этом как величины H и h, так и распределения по состояниям обеих систем изменяются бесконечно мало, поскольку они определяются только значением энергии. Если теперь провести полное механическое разделение систем Σ_1 и Σ_2, то соотношения

$$H_1 = H_2, \qquad h_1 = h_2$$

все же сохранятся, и распределение по состояниям изменится бесконечно мало. Но H_1 и h_1 будут относиться уже только к Σ_1, а H_2 и h_2 — только к Σ_2. Наш процесс строго обратимый, так как он складывается из последовательности стационарных состояний. Мы приходим, таким образом, к теореме:

Две системы с одинаковой температурной функцией h можно объединить в одну единую систему с той же функцией h так, что их распределение по состояниям изменится бесконечно мало.

Итак, равенство величин h есть необходимое и достаточное условие для стационарности связи (теплового равновесия) двух систем. Отсюда сразу следует: если две пары систем Σ_1 и Σ_2, Σ_1 и Σ_3 можно стационарно объединить механически (в тепловом равновесии), то так же можно объединить Σ_2 и Σ_3.

Я хочу здесь заметить, что мы использовали пока предположение о том, что системы — механические, лишь в той мере, в какой мы применяли теорему Лиувилля и закон сохранения энергии. Однако основы термодинамики, вероятно, можно построить для более широкого класса систем. Но здесь мы не будем этого делать, а будем опираться только на уравнения механики. Важный вопрос о том, в какой степени можно освободить ход рассуждений от использованных механических представлений и обобщить его, здесь затрагиваться не будет [2].

[2] Ср. статью 4.— *Ред.*

§ 6. О механическом смысле величины h[3]

Кинетическая энергия L системы является однородной квадратичной функцией величин q. Линейной подстановкой всегда можно ввести переменные r такие, что кинетическая энергия примет вид:

$$L = \frac{1}{2}(\alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \ldots + \alpha_n r_n^2)$$

и что

$$\int dq_1 \ldots dq_n = \int dr_1 \ldots dr_n,$$

если интегралы распространить на соответствующие бесконечно малые области. Величины r Больцман называет моментоидами. Средняя кинетическая энергия, соответствующая моментоиду, если система объединяется в одно целое с другой системой, обладающей много большей энергией, принимает вид:

$$\frac{\int A'' e^{-2h[V+\alpha_1 r_1^2+\alpha_2 r_2^2+\ldots+\alpha_n r_n^2]} \frac{\alpha_\nu r_\nu^2}{2} dp_1 \ldots dp_n \cdot dr_1 \ldots dr_n}{\int A'' e^{-2h[V+\alpha_1 r_1^2+\alpha_2 r_2^2+\ldots+\alpha_n r_n^2]} dp_1 \ldots dp_n \cdot dr_1 \ldots dr_n} = \frac{1}{4h}.$$

Таким образом, средняя кинетическая энергия всех моментоидов системы одна и та же и равна

$$\frac{1}{4h} = \frac{L}{n},$$

где L — кинетическая энергия системы.

§ 7. Идеальные газы. Абсолютная температура

Развитая теория содержит как частный случай максвелловское распределение по состояниям для идеальных газов. Именно, если в § 3 мы будем понимать под системой S молекулу газа, под Σ — совокупность всех остальных молекул, то для вероятности того, что значения переменных $p_1, \ldots, q_n$ системы S лежат в бесконечно малой (по отношению ко всем этим переменным) области g, получится выражение

$$dW = Ae^{-2hE} \int_g dp_1 \ldots dq_n.$$

[3] Ср. L. Boltzmann. Gastheorie. T. II, §§ 33, 34, 42 (См. перевод: Л. Больцман. Лекции по теории газов. 4. II. М., 1953. — *Ред.*).

Наше выражение для величины h, найденное в § 3, показывает также, что величина h с точностью до бесконечно малых оставалась бы той же и для молекулы другого газа, находящегося в системе, если только системы Σ, определяющие h для обеих молекул, совпадают с точностью до бесконечно малых величин. Тем самым доказано обобщенное распределение Максвелла для идеальных газов.

Далее получается сразу, что средняя кинетическая энергия движения центра тяжести молекулы газа, находящейся в системе S, равна $(3/4)\,h$, так как она соответствует трем импульсам. Но кинетическая теория газов учит, что эта величина пропорциональна давлению газа в постоянном объеме. Полагая давление, по определению, пропорциональным абсолютной температуре, получаем соотношение вида:

$$\frac{1}{4h} = \varkappa T = \frac{1}{2}\frac{\omega(\bar{E})}{\omega'(\bar{E})},$$

где $\varkappa$ — универсальная постоянная, ω — функция, введенная в § 3.

§ 8. Второе начало термодинамики как следствие механической теории

Рассмотрим заданную физическую систему S как механическую систему с координатами $p_1,\ldots, p_n$. В качестве переменных состояния в ней введем величины

$$\frac{dp_1}{dt} = p_1', \ldots, \frac{dp_n}{dt} = p_n'.$$

Пусть $P_1,\ldots, P_n$ — внешние силы, стремящиеся увеличивать значения координат системы. Пусть V_i — потенциальная энергия системы, L — кинетическая энергия, представляющая собой однородную квадратичную функцию p_ν'. Для такой системы уравнения движения Лагранжа принимают вид:

$$\frac{\partial (V_i - L)}{\partial p_\nu} + \frac{d}{dt}\left[\frac{\partial L}{\partial p_\nu'}\right] - P_\nu = 0, \qquad (\nu = 1, \ldots, \nu = n).$$

Внешние силы складываются из двух частей разной природы. Первые из них, $P_\nu^{(1)}$, — это те силы, которые представляют условия, налагаемые на систему, и выводятся из потенциала, зависящего только от координат $p_1,\ldots, p_n$ (например, адиабатические стенки, сила тяжести и т. д.):

$$P_\nu^{(1)} = \frac{\partial V_a}{\partial p_\nu}.$$

Так как мы будем рассматривать процессы, которые с хорошим приближением изображаются последовательностями стационарных состояний, то необходимо предполагать, что частные производные по времени величин $\partial V_a/\partial p_\nu$ можно считать бесконечно малыми, хотя V_a и содержит явно время.

Другие силы, $P_\nu^{(2)} = \Pi_\nu$, нельзя свести к потенциалу, зависящему только от p_ν. Силы Π_ν — это те силы, которые способствуют подводу тепла.

Полагая $V_a + V_i = V$, перепишем уравнения движения в виде:

$$\Pi_\nu = \frac{\partial (V - L)}{\partial p_\nu} + \frac{d}{dt}\left\{\frac{\partial L}{\partial p'_\nu}\right\}.$$

Тогда работа, сообщаемая системе силами Π_ν за время dt, изображает отнятое за время dt у системы S количество тепла dQ, которое мы будем измерять в механических единицах.

$$dQ = \sum \Pi_\nu dp_\nu = \sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu - \sum \frac{\partial L}{\partial p_\nu} dp_\nu + \sum \frac{dp_\nu}{dt} \frac{d}{dt}\left\{\frac{\partial L}{\partial p_\nu}\right\} dt.$$

Но так как

$$\sum p'_\nu \frac{d}{dt}\left\{\frac{\partial L}{\partial p'_\nu}\right\} dt = d \sum p'_\nu \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} - \sum \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} dp_\nu,$$

и далее

$$\sum \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} p'_\nu = 2L, \quad \sum \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} dp_\nu + \sum \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} dp'_\nu = dL,$$

то

$$dQ = \sum \frac{\partial V}{\partial p'_\nu} dp_\nu + dL.$$

Так как

$$T = \frac{1}{4\varkappa h} = \frac{L}{n\varkappa},$$

то

$$\frac{dQ}{T} = n\varkappa \frac{dL}{L} + 4\varkappa h \sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu. \qquad (1)$$

Займемся теперь выражением

$$\sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu.$$

Оно представляет собой приращение потенциальной энергии системы, которое произошло бы за время dt, если бы потенциал V зависел от времени неявно. Элемент времени dt следует выбирать настолько большим, чтобы вместо суммы можно было подставить ее среднее значение для бесконечно большого числа систем S с одинаковой температурой, но все же настолько

малым, чтобы явные изменения h и V во времени оставались бесконечно малыми.

Допустим, что бесконечно большое число систем S в стационарных состояниях, которые обладают одинаковыми значениями h и V_a, перейдут в новые стационарные состояния, характеризуемые общими для всех систем значениями $h + \delta h$, $V + \delta V$. Символом «δ» будем обозначать вообще изменение некоторой величины при переходе системы в новое состояние, а символом «d» — уже не изменение во времени, а полный дифференциал.

Количество систем, переменные состояния которых до изменения находятся внутри бесконечно малой области g, дается формулой

$$dN = Ae^{-2h\,(V+L)} \int dp_1 \ldots dp_n;$$

при этом мы можем по своему желанию для каждых заданных значений h и V_a выбрать произвольную постоянную V так, что постоянная A будет равна единице. Мы сделаем это для того, чтобы упростить вычисления, и будем обозначать определенную таким образом функцию через V^*.

Теперь легко видеть, что искомая величина принимает значение

$$\sum \frac{\partial V^*}{\partial p_n} dp_n = \frac{1}{N} \int \delta \{e^{-2h\,(V+L)}\} V^* dp_1 \ldots dq_n, \qquad (2)$$

причем интегрирование распространяется на все значения переменных. Этим выражением определяется увеличение средней потенциальной энергии системы, которое произошло бы в случае, если распределение по состояниям изменилось бы в соответствии с δV^* и δh, а значение V осталось бы неизменным.

Далее получаем

$$4\varkappa h \sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu = 4\varkappa \frac{1}{N} \int \delta \{e^{-2h\,(V^*+L)}\} hV \cdot dp_1 \ldots dq_n = 4\varkappa\delta\,[h\overline{V}] -$$

$$- \frac{4\varkappa}{N} \int e^{-2h\,(V^*+L)} \delta\,[hV]\, dp_1 \ldots dq_n. \qquad (3)$$

Интегрирование здесь и в дальнейшем проводится по всем возможным значениям переменных. Далее следует учесть, что количество рассматриваемых систем сохраняется. Это приводит к уравнению:

$$\int \delta\,[e^{-2h\,(V^*+L)}]\, dp_1 \ldots dq_n = 0,$$

или

$$\int e^{-2h\,(V^*+L)}\, \delta\,(hV)\, dp_1 \ldots dq_n + \delta h \int e^{-2h\,(V^*+L)}\, \delta\,(L)\, dp_1 \ldots dq_n = 0,$$

или

$$\frac{4\varkappa}{N}\int e^{-2h(V^*+L)}\,\delta(hV)\,dp_1\ldots dq_n + 4\varkappa\overline{L}\delta h = 0. \tag{4}$$

В (3) и (4) $\overline{V}$ и $\overline{L}$ означают средние значения потенциальной и кинетической энергии N систем. Складывая (3) и (4), получаем

$$4\varkappa h\sum\frac{\partial V^*}{\partial p_\nu}\,dp_\nu = 4\varkappa\delta\,[h\overline{V}] + 4\varkappa\overline{L}\delta h,$$

или, поскольку

$$h = \frac{n}{4\overline{L}}, \qquad \delta h = -\frac{n}{4\overline{L}^2}\cdot\delta L,$$

$$4\varkappa h\sum\frac{\partial V}{\partial p_\nu}\,dp_\nu = 4\varkappa\delta\,[h\overline{V}] - n\varkappa\frac{\delta L}{\overline{L}}.$$

Подставляя эту формулу в (1), находим

$$\frac{dQ}{T} = \delta\,[4\varkappa h\overline{V}^*] = \delta\left(\frac{\overline{V}^*}{T}\right).$$

Таким образом, dQ/T есть полный дифференциал. Так как

$$\frac{\overline{L}}{T} = n\varkappa \text{ и, значит, } \delta\left(\frac{\overline{L}}{T}\right) = 0,$$

то можно также положить

$$\frac{dQ}{T} = \delta\left(\frac{E^*}{T}\right).$$

Следовательно, E^*/T с точностью до произвольной аддитивной постоянной выражает энтропию системы, причем сделана подстановка $E^* = V^* + L$. Таким образом, второе начало появляется как необходимое следствие механической картины мира.

§ 9. Вычисление энтропии

Найденное для энтропии ε выражение $\varepsilon = E^*/T$ лишь кажется простым; в действительности величина E^* должна вычисляться из механических свойств системы. Именно

$$E^* = E + E_0,$$

причем E задается непосредственно, а E_0 как функция E и h определяется условием:

$$\int e^{-2h(E+E_0)} dp_1 \ldots dq_n = N.$$

Итак, получаем

$$\varepsilon = \frac{E^*}{T} = \frac{E}{T} + 2\varkappa \ln\left\{\int e^{-2hE} dp_1 \ldots dq_n\right\} + \text{const}.$$

В полученном выражении произвольная постоянная, прибавляемая к величине E, не влияет на результат, и третий член, обозначенный «const», не зависит от V и T.

Выражение для энтропии ε примечательно тем, что оно зависит только от E и T, причем конкретное представление E в виде суммы потенциальной и кинетической энергии уже не появляется. Это обстоятельство позволяет предполагать, что наши результаты имеют более общее значение, чем использованные механические представления, тем более, что выражение для h, найденное в § 3, обладает таким же свойством.

§ 10. Обобщение второго начала

О природе сил, соответствующих потенциалу V_a, не требуется делать никаких предположений. Не требуется даже предполагать, что такие силы существуют в природе. Это значит, что из механической теории теплоты следует, что мы придем к правильным результатам, если будем применять принцип Карно к идеальным процессам, которые получаются из наблюдаемых только путем введения произвольных потенциалов V_a. Конечно, результаты, получаемые из теоретического рассмотрения этих процессов, приобретают реальный смысл только тогда, когда идеальные вспомогательные потенциалы V_a в них уже не входят.

Берн, июнь 1902 г.

Поступила 26 июля 1902 г.

Результаты, описанные в статьях 3—5, получены Эйнштейном независимо от Дж. Гиббса, о работах которого он в то время не знал. (Ср. статью 28).

1903

4

ТЕОРИЯ ОСНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ*

В опубликованной недавно работе [1] я показал, что законы температурного равновесия и понятие энтропии можно вывести в рамках кинетической теории теплоты. Теперь, естественно, возникает вопрос, действительно ли необходима кинетическая теория для вывода этого фундаментального положения термодинамики или же для этого, быть может, достаточно предположений более общего характера. То, что последнее действительно справедливо, и то, каким способом можно прийти к цели, будет показано в настоящей статье.

§ 1. Об общем математическом представлении процессов в изолированных физических системах

Предположим, что состояние некоторой рассматриваемой нами физической системы однозначно определяется очень большим числом (n) скалярных величин $p_1, p_2, \ldots, p_n$, которые мы называем переменными состояния. Тогда изменение системы за элемент времени dt будет определяться изменениями $dp_1, dp_2, \ldots, dp_n$ переменных состояния за этот элемент времени.

Пусть система изолирована, т. е. взаимодействие рассматриваемой системы с другими системами отсутствует. Тогда ясно, что состояние системы в определенный момент времени однозначно определяет изменение системы в следующий элемент времени dt, т. е. величины $dp_1, dp_2, \ldots, dp_n$. Это

* *Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik.* Ann. Phys., 1903, 11, 170—187. (Ср. статью 28 и примеч. на стр. 49.— *Ред.*)

[1] Статья 3. — *Прим. ред.*

утверждение равносильно системе уравнений вида

$$\frac{dp_i}{dt} = \varphi_i(p_1, \ldots, p_n) \qquad (i = 1, \ldots, n), \tag{1}$$

где φ_i — однозначные функции своих аргументов.

Для такой системы линейных дифференциальных уравнений в общем случае не существует не содержащего явно время интегрального уравнения вида:

$$\psi(p_1, \ldots, p_n) = \text{const}.$$

Но для системы уравнений, описывающей изменения некоторой замкнутой физической системы, мы должны предполагать, что существует по крайней мере одно такое уравнение, а именно уравнение сохранения энергии,

$$E(p_1, \ldots, p_n) = \text{const}.$$

Мы сразу предположим, что никаких других независимых интегральных уравнений не существует.

§ 2. О стационарном распределении по состояниям бесконечно большого числа изолированных физических систем, обладающих почти равной энергией

Опыт показывает, что изолированная физическая система через некоторое время приходит в состояние, в котором ни одна наблюдаемая величина системы уже не изменяется со временем; мы будем называть это состояние стационарным. Для того, чтобы уравнения (1) могли описывать такую физическую систему, необходимо, очевидно, подчинить функции φ_i некоторому условию.

Предположим теперь, что наблюдаемая величина всегда определяется средним по времени значением некоторой функции переменных состояния $p_1, \ldots, p_n$ и что эти переменные состояния $p_1, \ldots, p_n$ всегда проходят через одни и те же системы значений с постоянной частотой. Из этого условия, которое мы будем принимать за исходное предположение, с необходимостью следует постоянство средних значений всех функций величин $p_1, \ldots, p_n$, а, значит, в соответствии со сказанным выше, и постоянство всякой наблюдаемой величины.

Уточним это предположение. Рассмотрим некоторую физическую систему, описываемую уравнениями (1) и обладающую энергией E, от произвольного момента времени до момента времени T. Представим себе, что

мы выбрали некоторую произвольную область Г изменения переменных $p_1, \ldots, p_n$; тогда в некоторый момент времени T значения переменных $p_1, \ldots, p_n$ будут находиться либо в этой области Г, либо вне ее. Таким образом, они будут находиться в выбранной нами области Г в течение некоторой доли времени T, которую мы обозначим через τ. Тогда наше условие гласит: если величины $p_1, \ldots, p_n$ суть переменные состояния некоторой физической системы, а, значит, системы, приходящей в стационарное состояние, то отношение τ/T при $T = \infty$ для каждой области Г стремится к определенному пределу. Предел этот бесконечно мал для всякой бесконечно малой области.

На этой предпосылке основывается следующее рассуждение. Представим себе очень большое число (N) независимых систем, которые все описываются одной системой уравнений (1). Возьмем теперь произвольный момент времени t и поставим вопрос о распределении этих N систем по возможным состояниям, предполагая, что энергии E всех систем лежат между двумя бесконечно близкими значениями E^* и $E^* + \delta E^*$. Из введенного выше предположения немедленно следует, что вероятность того, что переменные состояния одной случайно выбранной из N систем в момент времени t находятся внутри области Г, припимает значение

$$\lim_{T=\infty} \frac{\tau}{T} = \mathrm{const}.$$

Таким образом, число систем, переменные состояния которых в момент времени t лежат в области Г, равно

$$N \lim_{T=\infty} \frac{\tau}{T},$$

т. е. не зависит от времени. Если g — бесконечно малая по всем переменным область координат изменения $p_1, \ldots, p_n$, то число систем, переменные состояния которых в произвольный момент времени заполняют произвольно выбранную бесконечно малую область g, будет равно

$$dN = \varepsilon(p_1, \ldots, p_n) \int_g dp_1 \ldots dp_n. \qquad (2)$$

Функцию ε мы получим, записывая требование, чтобы распределение состояний, определяемое уравнением (2), было стационарным. Если, в частности, мы выберем область g так, что p_1 находится между определенными значениями p_1 и $p_1 + dp_1$, p_2 — между p_2 и $p_2 + dp_2, \ldots$, p_n — между p_n и $p_n + dp_n$, то для момента времени t имеем:

$$dN_t = \varepsilon(p_1, \ldots, p_n)\, dp_1 dp_2 \ldots dp_n,$$

причем индекс при dN означает время. Учитывая уравнение (1), получаем далее для времени $t + dt$ и той же области изменения переменных состояния

$$dN_{t+dt} = dN_t - \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \frac{\partial\,(\varepsilon\varphi_\nu)}{\partial p_\nu}\, dp_1 \ldots dp_n \cdot dt.$$

Но так как $dN_t = dN_{t+dt}$, поскольку распределение стационарное, то

$$\sum \frac{\partial\,(\varepsilon\varphi_\nu)}{\partial p_\nu} = 0.$$

Отсюда получается

$$-\sum \frac{\partial\varphi_\nu}{\partial p_\nu} = \sum \frac{\partial\,(\ln\varepsilon)}{\partial p_\nu}\,\varphi_\nu = \sum \frac{\partial\,(\ln\varepsilon)}{\partial p_\nu}\frac{dp_\nu}{dt} = \frac{d\,(\ln\varepsilon)}{dt},$$

причем $d(\ln\,\varepsilon)/dt$ означает производную по времени функции $\ln\,\varepsilon$ для отдельной системы с учетом временно́го изменения величин p_ν.

Далее получаем

$$\varepsilon = e^{-\int dt \sum\limits_{\nu=1}^{\nu=n} \frac{\partial\varphi_\nu}{\partial p_\nu} + \psi(E)} = e^{-m+\psi(E)}.$$

Неизвестная функция ψ есть независимая от времени постоянная интегрирования, которая хотя и может зависеть от переменных $p_1, \ldots, p_n$, но, в соответствии со сделанным в § 1 предположением, они должны входить в ψ в такой же комбинации, в какой эти переменные входят в энергию.

Но так как $\psi(E) = \psi(E^*) = \mathrm{const}$ для всех N рассматриваемых систем, то в нашем случае выражение для ε сводится к следующему:

$$\varepsilon = \mathrm{const}\, e^{-\int dt \sum\limits_{\nu=1}^{\nu=n} \frac{\partial\varphi_\nu}{\partial p_\nu}} = \mathrm{const}\, e^{-m}.$$

Теперь, в соответствии со сказанным выше, имеем

$$dN = \mathrm{const}\, e^{-m} \int\limits_g dp_1 \ldots dp_n.$$

Для простоты введем для рассматриваемых систем новые переменные состояния π_ν. Тогда:

$$dN = \frac{e^{-m}}{\dfrac{D\,(\pi_1 \ldots \pi_n)}{D\,(p_1, \ldots p_n)}} \int\limits_g d\pi_1 \ldots d\pi_n,$$

где символом D означен функциональный определитель.

Выберем теперь новые координаты так, чтобы выполнялось равенство

$$e^{-m} = \frac{D(\pi_1 \ldots \pi_n)}{D(p_1 \ldots p_n)}.$$

Этому равенству можно удовлетворить бесконечно большим числом способов; например, полагая

$$\pi_2 = p_2,\quad \pi_3 = p_3,\quad \ldots\ldots,\quad \pi_n = p_n. \qquad \pi_1 = \int e^{-m}\, dp_1.$$

Итак, используя новые переменные, мы получаем

$$dN = \text{const} \int d\pi_1 \ldots d\pi_n.$$

В дальнейшем мы всегда будем пользоваться такими переменными.

§ 3. О распределении состояний системы, соприкасающейся с системой, обладающей практически бесконечно большой энергией

Предположим теперь, что каждая из N изолированных систем состоит из двух взаимодействующих подсистем Σ и σ. Состояние подсистемы Σ определяется значениями переменных $\Pi_1, \ldots, \Pi_\lambda$, состояние подсистемы σ — переменными $\pi_1, \ldots, \pi_l$. Кроме того, энергия E, которая для каждой системы может принимать значения от E^* до $E^* + \delta E^*$, т. е. с точностью до бесконечно малых величин должна равняться E^*, с той же точностью складывается из двух членов, первый из которых (Н) определяется только значениями переменных состояния системы Σ, второй (η) — только переменными состояния системы σ, так что с точностью до бесконечно малых величин выполняется равенство:

$$E = \mathrm{H} + \eta.$$

Две взаимодействующие системы, удовлетворяющие этому условию, мы будем называть соприкасающимися системами. Мы будем еще предполагать, что η бесконечно мала по сравнению с Н.

Для числа dN_1 систем, переменные состояния которых $\Pi_1, \ldots, \Pi_\lambda$ и $\pi_1, \ldots, \pi_l$ лежат соответственно в пределах между Π_1 и $\Pi_1 + d\Pi_1$, Π_2 и $\Pi_2 + d\Pi_2 \ldots \Pi_\lambda$ и $\Pi_\lambda + d\Pi_\lambda$, а также между π_1 и $\pi_1 + d\pi_1$, π_2 и

$\pi_2 + d\pi_2, \ldots, \pi_l$ и $\pi_l + d\pi_l$, получается выражение

$$dN_1 = C d\Pi_1 \ldots d\Pi_\lambda d\pi_1 \ldots d\pi_l,$$

причем C может быть функцией $E = \mathrm{H} + \eta$.

Но так как, в соответствии с нашим предположением, энергия каждой рассматриваемой системы с точностью до бесконечно малых величин равна E^*, то, не изменяя результата, мы можем заменить C на $\mathrm{const} \cdot e^{-2hE^*} = \mathrm{const} \cdot e^{-2h(\mathrm{H}+\eta)}$, где h — постоянная, подлежащая определению. Таким образом, выражение для dN_1 переходит в следующее:

$$dN_1 = \mathrm{const} \cdot e^{-2h(\mathrm{H}+\eta)} \cdot d\Pi_1 \ldots d\Pi_\lambda \cdot d\pi_1 \ldots d\pi_l.$$

Следовательно, число систем, переменные состояния π которых лежат в указанных пределах, в то время как значения переменных Π ничем не ограничиваются, можно представить в виде:

$$dN_2 = \mathrm{const} \cdot e^{-2h\eta} \cdot d\pi_1 \ldots d\pi_l \int e^{-2h\mathrm{H}} d\Pi_1 \ldots d\Pi_\lambda,$$

причем интеграл распространяется на все значения Π, соответствующие энергии H, принимающей значения от $E^* - \eta$ до $E^* + \delta E^* - \eta$. Выполнив интегрирование, мы нашли бы распределение состояний системы σ. Это действительно возможно сделать.

Полагаем

$$\int e^{-2h\mathrm{H}} d\Pi_1 \ldots d\Pi_\lambda = \chi(E);$$

здесь интегрирование в левой части проводится по всем значениям переменных, для которых H лежит между определенными значениями E и $E + \delta E^*$. Тогда интеграл в выражении для dN_2 принимает вид:

$$\chi(E^* - \eta),$$

или, поскольку η бесконечно мала по сравнению с E^*,

$$\chi(E^*) - \chi'(E^*)\,\eta.$$

Следовательно, если выбрать h так, чтобы $\chi'(E^*) = 0$, то интеграл сведется к величине, независимой от состояния σ.

С точностью до бесконечно малых величин можно положить

$$\chi(E) = e^{-2hE} \int d\Pi_1 \ldots d\Pi_\lambda = e^{-2hE}\omega(E),$$

где пределы интегрирования такие же, как и выше, а ω — новая функция E.

Условие для h принимает теперь вид:

$$\chi'(E^*) = e^{-2hE^*}\{\omega'(E^*) - 2h\omega(E^*)\} = 0;$$

следовательно,

$$h = \frac{1}{2}\frac{\omega'(E^*)}{\omega(E^*)}.$$

Если h выбирается этим способом, то выражение для dN_2 принимает вид:

$$dN_2 = \text{const}\cdot e^{-2h\eta} d\pi_1 \ldots d\pi_l. \tag{2}$$

При соответствующем выборе постоянных это выражение представляет вероятность того, что переменные состояния системы, соприкасающейся с другой системой, обладающих по сравнению с первой бесконечно большой энергией, находятся в указанных пределах.

При этом величина h зависит только от состояния этой системы Σ, обладающей практически бесконечно большой энергией.

§ 4. Об абсолютной температуре и тепловом равновесии

Итак, состояние системы σ зависит только от величины h, а последняя — только от состояния системы Σ. Назовем величину $(1/4)h\varkappa = T$ абсолютной температурой системы Σ, причем $\varkappa$ — универсальная постоянная.

Называя систему σ «термометром», мы можем высказать следующие утверждения.

1. Состояние термометра зависит только от абсолютной температуры системы Σ, но не от способа соприкосновения систем Σ и σ.

2. Если две системы Σ_1 и Σ_2 при соприкосновении переводят термометр σ в одно и то же состояние, то они имеют одинаковую абсолютную температуру и, следовательно, переведут другой термометр σ' при соприкосновении также в одно и то же состояние.

Пусть теперь две системы Σ_1 и Σ_2 соприкасаются друг с другом, а Σ_1, кроме того,— с термометром σ. Тогда распределение состояний σ зависит только от энергии системы $(\Sigma_1 + \Sigma_2)$ или же от величины $h_{1,2}$. Представим себе, что взаимодействие Σ_1 и Σ_2 убывает бесконечно медленно; тогда выражение для энергии $H_{1,2}$ системы $(\Sigma_1 + \Sigma_2)$ не изменится, как нетрудно увидеть из нашего определения соприкосновения и из выражения для величины h, полученного в предыдущем параграфе. Наконец, если взаимодействие прекращается полностью, то распределение состояний σ, не изменяющееся во время отделения Σ_1 от Σ_2, будет зависеть уже только от

Σ_1, а значит — от величины h_1; при этом индекс указывает на принадлежность к одной только системе Σ_1. Итак, имеем:

$$h_1 = h_{1,2}.$$

Аналогичным рассуждением получаем

$$h_2 = h_{1,2};$$

следовательно,

$$h_1 = h_2.$$

Иными словами, если мы разделим две соприкасающиеся системы Σ_1 и Σ_2, которые составляли изолированную систему $(\Sigma_1 + \Sigma_2)$ с абсолютной температурой T, то после разделения эти изолированные системы Σ_1 и Σ_2 будут обладать той же температурой. Представим себе, что некоторая система соприкасается с идеальным газом. Пусть этот газ полностью описывается кинетической теорией газов. В качестве системы σ мы возьмем одну молекулу одноатомного газа с массой μ, состояние которой полностью определяется ее прямоугольными координатами x, y, z и скоростями ξ, η, ζ. Тогда, в соответствии с § 3, для вероятности того, что переменные состояния этой молекулы лежат в пределах между x и $x + dx, \ldots, \zeta$ и $\zeta + d\zeta$, получим известное распределение Максвелла:

$$dW = \mathrm{const}\, e^{-h\mu\,(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, dx \ldots d\zeta.$$

Отсюда интегрированием получаем для средней кинетической энергии этой молекулы значение:

$$\overline{\frac{\mu}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = \frac{1}{4h} \cdot$$

Но кинетическая теория газов учит, что при постоянном объеме эта величина пропорциональна давлению газа. Давление же, по определению, пропорционально величине, называемой в физике абсолютной температурой. Следовательно, величина, названная нами абсолютной температурой, есть не что иное, как температура системы, измеренная газовым термометром.

§ 5. О бесконечно медленных процессах

Пока мы рассматривали только системы, находившиеся в стационарных состояниях. Теперь мы будем исследовать также изменения стационарных состояний, однако только такие, которые происходят настолько медлен-

но, что в каждый момент времени существующее распределение состояний лишь бесконечно мало отличается от стационарного; или, точнее говоря, в каждое мгновение вероятность того, что переменные состояния лежат в некоторой области G, с точностью до бесконечно малых можно выразить найденной формулой. Такое изменение мы будем называть бесконечно медленным процессом.

Если функции φ_ν [уравнение (1)] и энергия E некоторой системы определены, то, по предыдущему, определено также ее стационарное распределение состояний. Бесконечно медленный процесс, следовательно, определяется тем, что либо изменяется E, либо функции φ_ν содержат явно время, либо же имеет место и то, и другое, но так, что соответствующие производные по времени крайне малы.

Мы предположили, что переменные состояния изолированной системы изменяются в соответствии с уравнениями (1). Однако обратное заключение, что если существуют уравнения (1), согласно которым изменяются переменные состояния некоторой системы, то эта система должна быть изолированной, не всегда верно. В самом деле, может существовать случай, когда рассматриваемая система находится под таким воздействием других систем, что это воздействие зависит только от координат воздействующих систем, которые при постоянном распределении состояний нашей системы не изменяются. В этом случае изменение координат p_ν рассматриваемой системы также можно представить в виде уравнений (1). Однако тогда функции φ_ν будут зависеть не только от физической природы рассматриваемой системы, но и от некоторых постоянных, определяемых воздействующими системами и их распределениями по состояниям. Мы будем называть это воздействие на рассматриваемую систему адиабатическим. Легко видеть, что и в этом случае уравнения (1) обладают интегралом энергии, пока распределения состояний адиабатически воздействующих систем не изменяются. Если же состояния адиабатически воздействующих систем изменяются, то функции φ_ν рассматриваемой системы изменяются явно во времени, причем в каждый момент уравнения (1) сохраняют силу. Такое изменение распределения состояний рассматриваемой системы мы будем называть адиабатическим.

Рассмотрим теперь другой вид распределений по состояниям системы Σ. Возьмем систему Σ, на которую можно воздействовать адиабатически. Предположим, что в момент времени $t = 0$ система Σ вступает с системой P, обладающей другой температурой, в такое взаимодействие, которое мы назвали «соприкасанием», и затем после истечения времени, необходимого для выравнивания температур Σ и P, система P удаляется. Тогда энергия системы Σ изменится. Во время этого процесса уравнения (1) для Σ не выполняются, но до и после него они справедливы, причем функции φ_ν до и после процесса одни и те же. Такой процесс мы будем называть

«изопикническим», а энергию, сообщенную системе Σ,— «подведенной теплотой».

Очевидно, каждый бесконечно медленный процесс в системе с точностью до бесконечно малых можно построить как последовательность бесконечно малых адиабатических и изопикнических процессов, так что для общего обозрения нам достаточно изучать только последние.

§ 6. О понятии энтропии

Возьмем физическую систему, мгновенное состояние которой полностью определяется значениями переменных состояния $p_1, \ldots, p_n$. Предположим, что эта система совершает малый, бесконечно медленный процесс, в котором действующие на нее адиабатически другие системы испытывают бесконечно малое изменение состояния, а рассматриваемая система, кроме того, получает энергию от соприкасающихся систем. Мы вводим адиабатически воздействующие системы так, чтобы энергия E рассматриваемой системы, помимо $p_1, \ldots, p_n$, зависела еще от некоторых параметров $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$, значения которых определяются распределением состояний адиабатически воздействующих систем. При чисто адиабатических процессах в каждый момент времени выполняется система уравнений (1), функции φ_ν которой зависят, кроме координат p_ν, еще от медленно изменяющихся величин λ; тогда и в случае адиабатических процессов в каждый момент времени выполняется уравнение сохранения энергии, имеющее вид:

$$\sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} \varphi_\nu = 0.$$

Исследуем теперь приращение энергии системы в течение произвольного бесконечно малого, бесконечно медленного процесса.

Для всякого элемента времени справедливо соотношение:

$$dE = \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + \sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} dp_\nu. \tag{4}$$

Для бесконечно малого изопикнического процесса в каждый элемент времени обращаются в нуль все величины $d\lambda$, а с ними и первый член в правой части этого уравнения. Но так как, согласно предыдущему параграфу, dE следует рассматривать для изопикнического процесса как подведенную теплоту, то для такого процесса подведенная теплота dQ дается выражением:

$$dQ = \sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} dp_\nu.$$

Однако для адиабатического процесса, для которого всегда справедливы уравнения (1), в соответствии с уравнением энергии имеем

$$\sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} dp_\nu = \sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} \varphi_\nu dt = 0.$$

С другой стороны, согласно предыдущим параграфам, для адиабатического процесса $dQ = 0$, так что в этом случае также можно положить

$$dQ = \sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} dp_\nu.$$

Таким образом, это уравнение следует считать справедливым для произвольного процесса в течение любого элемента времени. Следовательно, соотношение (4) переходит в соотношение

$$dE = \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + dQ. \qquad (4')$$

Эта формула при соответствующих значениях $d\lambda$ и dQ дает изменение энергии системы за время всего бесконечно малого процесса.

В начале и в конце процесса распределение состояний рассматриваемой системы является стационарным, если до и после процесса система соприкасается с другой системой, обладающей относительно бесконечно большой энергией,— предположение, имеющее лишь формальное значение,— это распределение определяется уравнением вида:

$$dW = \mathrm{const}\, e^{-2hE} dp_1 \ldots dp_n = e^{c-2hE} dp_1 \ldots dp_n.$$

Здесь dW означает вероятность того, что значения переменных состояния системы в любой наперед заданный момент времени лежат в указанных пределах. Постоянная c определяется соотношением

$$\int e^{c-2hE} dp_1 \ldots dp_n = 1, \qquad (5)$$

где интегрирование проводится по всем значениям переменных.

Если, в частности, соотношение (5) выполняется перед рассматриваемым процессом, то, в соответствии с (5), имеем

$$\int e^{(c+dc)-2(h+dh)\left(E+\sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda\right)} dp_1 \ldots dp_n = 1. \qquad (5')$$

Из этих двух соотношений находим:

$$\int \left(dc - 2Edh - 2h \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda\right) e^{c-2hE} dp_1 \ldots dp_n = 0$$

или, так как выражение в скобках при интегрировании можно считать постоянным, поскольку энергия E системы до и после процесса заметно не отличается от некоторого среднего значения, мы получаем, учитывая соотношение (5):

$$dc - 2Edh - 2h\sum\frac{\partial E}{\partial\lambda}\,d\lambda = 0. \qquad (5'')$$

Но, согласно соотношению (4′), имеем

$$-2hdE + 2h\sum\frac{\partial E}{\partial\lambda}\,d\lambda + 2hdQ = 0$$

и, складывая эти два уравнения, получаем

$$2h\cdot dQ = d\,(2hE - c)$$

или, поскольку $^1/_4h = \varkappa T$,

$$\frac{dQ}{T} = d\left(\frac{E}{T} - 2\varkappa c\right) = dS.$$

Это соотношение утверждает, что dQ/T есть полный дифференциал некоторой величины, которую мы будем называть энтропией S системы. Учитывая соотношение (5), получаем

$$S = 2\varkappa\,(2hE - c) = \frac{E}{T} + 2\varkappa\ln\left(\int e^{-2hE}\,dp_1\ldots dp_n\right),$$

где интегрирование проводится по всем значениям переменных.

§ 7. О вероятности распределений по состояниям

Чтобы вывести второе начало в его наиболее общем виде, мы должны исследовать вероятность распределений по состояниям.

Рассмотрим очень большое число (N) изолированных систем, причем все они описываются одной системой уравнений (1) и имеют равную энергию с точностью до бесконечно малых величин. Тогда распределение состояний этих N систем во всяком случае можно выразить уравнением

$$dN = \varepsilon\,(p_1, \ldots, p_n, t)\,dp_1\ldots dp_n, \qquad (2')$$

где ε в общем случае зависит от переменных состояния $p_1, \ldots, p_n$ и, кроме того, явно — от времени. При этом функция ε полностью характеризует распределение по состояниям.

Из § 2 следует, что $\varepsilon = \text{const}$ в случае, если распределение состояний постоянно, что в соответствии с нашими предпосылками всегда имеет место при очень больших значениях t; так что для стационарного распределения по состояниям мы получаем

$$dN = \text{const}\, dp_1 \ldots dp_n.$$

Отсюда немедленно следует, что вероятность dW того, что значения переменных состояния системы, случайно выбранной из N систем, принадлежат бесконечно малой области g переменных состояния, ограниченной взятыми пределами по энергии, выражается формулой

$$dW = \text{const} \int\limits_g dp_1 \ldots dp_n.$$

Это утверждение можно выразить также следующим образом. Если всю рассматриваемую область изменения переменных состояния, определенную принятыми пределами по энергии, разделим на l частей g_1, g_2, ..., g_l так, что

$$\int\limits_{g_1} = \int\limits_{g_2} = \ldots = \int\limits_{g_l},$$

и обозначим символами W_1, W_2 и т. д. вероятности того, что значения переменных состояния случайно выбранной системы в некоторый момент времени лежат внутри g_1, g_2, ..., то

$$W_1 = W_2 = \ldots = W_l = \frac{1}{l}.$$

Следовательно, вероятность того, что переменные, описывающие состояние рассматриваемой системы, в данный момент принадлежат к некоторой одной из этих областей g_1, ..., g_l, точно равна вероятности того, что переменные системы принадлежат к какой-либо другой из этих областей.

Вероятность того, что из N рассматриваемых систем в случайно взятый момент времени переменные ε_1 систем принадлежат к области g_1, ε_2 — к области g_2, ..., ε_l — к области g_l, таким образом, равна

$$W = \left(\frac{1}{l}\right)^N \frac{N!}{\varepsilon_1!\, \varepsilon_2! \ldots \varepsilon_n!},$$

или, поскольку ε_1, ε_2, ..., ε_n следует понимать как очень большие числа,

$$\ln W = \text{const} - \sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=l} \varepsilon \ln \varepsilon.$$

Если l очень велико, то, не делая заметной ошибки, можно положить

$$\ln W = \text{const} - \int \varepsilon \ln \varepsilon dp_1 \ldots dp_n.$$

В этом уравнении W означает вероятность того, что в некоторый момент времени существует определенное распределение состояний, характеризуемое числами ε_1, ε_2, ..., ε_l или некоторой функцией ε от переменных p_1, ..., p_n в соответствии с уравнением (2′).

Если бы в этом уравнении функция ε была константой, т. е. не зависела от p_ν в рассматриваемой области значений энергии, то наше распределение по состояниям было бы стационарным и, как легко показать, выражение для вероятности W распределения состояний имело бы максимум. Если же ε зависит от значений p_ν, то можно показать, что выражение для $\ln W$ в случае рассматриваемого распределения состояний не имело бы экстремума; иначе говоря, в этом случае существуют бесконечно мало отличающиеся от рассматриваемого распределения состояний, для которых с большим значением W.

Если мы будем следить за рассматриваемыми N системами в течение любого промежутка времени, то распределение состояний, а значит и W, будет постоянно изменяться во времени, и нам придется предположить, что более вероятные распределения состояний всегда будут следовать за менее вероятными, т. е. что W всегда возрастает, пока распределение состояний не станет постоянным и вероятность W — максимальной.

В последующих параграфах будет показано, что из этого утверждения можно вывести второе начало термодинамики.

Прежде всего имеем

$$-\int \varepsilon' \ln \varepsilon' dp_1 \ldots dp_n \geqslant -\int \varepsilon \ln \varepsilon dp_1 \ldots dp_n,$$

где функцией ε определяется распределение состояний N систем в некоторый момент времени t, функцией ε' — распределение состояний в некоторый последующий момент времени t', а интегрирование в обеих частях проводится по всем значениям переменных. Если же, далее, величины $\ln\varepsilon$ и $\ln\varepsilon'$ для некоторых из N систем не отличаются заметно друг от друга, то, поскольку

$$\int \varepsilon dp_1 \ldots dp_n = \int \varepsilon' dp_1 \ldots dp_n = N,$$

последнее соотношение переходит в следующее:

$$-\ln \varepsilon' \geqslant -\ln \varepsilon. \tag{6}$$

§ 8. Применение найденных результатов в одном известном случае

Рассмотрим конечное число физических систем $\sigma_1, \sigma_2, \ldots$, образующих вместе изолированную систему, которую мы будем называть полной системой. Системы $\sigma_1, \sigma_2, \ldots$ не должны подвергаться заметному тепловому взаимодействию, но могут испытывать адиабатическое воздействие. Распределение состояний каждой одной из систем $\sigma_1, \sigma_2, \ldots$, которые мы будем называть подсистемами, с точностью до бесконечно малых будет стационарным. Абсолютные температуры систем могут быть произвольными и разными.

Распределение состояний системы σ_1 не будет заметно отличаться от того распределения, которое установилось бы, если бы σ_1 соприкасалась с физической системой, обладающей той же температурой. Поэтому ее распределение состояний можно представить в виде:

$$dw_1 = e^{c_1 - 2h_1 E_1} \int\limits_g dp_1^1 \ldots dp_n^1,$$

где индексы (1) указывают на принадлежность к подсистеме σ_1.

Аналогичные уравнения справедливы для остальных подсистем. Так как мгновенные значения переменных состояния отдельных подсистем не зависят друг от друга, то для распределения состояний полной системы мы получаем:

$$dw = dw_1 \cdot dw_2 \ldots = e^{\Sigma (c_\nu - 2h_\nu E_\nu)} \int\limits_g dp_1 \ldots dp_n, \tag{7}$$

где суммирование проводится по всем системам, а интегрирование — по любой бесконечно малой относительно всех переменных системы, области g.

Предположим теперь, что через некоторое время подсистемы $\sigma_1, \sigma_2, \ldots$ вступают в произвольное взаимодействие, однако полная система при этом всегда остается изолированной. Пусть по истечении некоторого времени полная система находится в таком состоянии, что подсистемы $\sigma_1, \sigma_2, \ldots$ термически не влияют одна на другую и, с точностью до бесконечно малых, находятся в стационарном состоянии.

Тогда для распределения состояний полной системы справедливо соотношение, совершенно аналогичное такому же соотношению до процесса

$$dw' = dw_1' \cdot dw_2' \ldots = e^{\Sigma (c_\nu' - 2h_\nu' E_\nu')} \int\limits_g dp_1 \ldots dp_n. \tag{7'}$$

Рассмотрим теперь N таких полных систем. Для каждой из них в момент времени t с точностью до бесконечно малых выполняется соотношение (7), а в момент t' — соотношение (7'). Тогда в моменты времени t и t' распределение состояний рассматриваемых N полных систем дается уравнениями:

$$dN_t = N \cdot e^{\sum (c_\nu - 2h_\nu E_\nu)} dp_1 \ldots dp_n,$$

$$dN_{t'} = N \cdot e^{\sum (c'_\nu - 2h'_\nu E'_\nu)} dp_1 \ldots dp_n.$$

Применим теперь к этим двум уравнениям результаты предыдущего параграфа. Здесь как

$$\varepsilon = N \cdot e^{\sum (c_\nu - 2h_\nu E_\nu)}$$

так и

$$\varepsilon' = N \cdot e^{\sum (c'_\nu - 2h'_\nu E'_\nu)}$$

для отдельной из N систем заметно не различаются, так что мы можем применить уравнение (6); в результате получим:

$$\sum (2h'E' - c') \geqslant \sum (2hE - c),$$

или, учитывая, что в соответствии с § 6 величины $2h_1E_1 - c_1$, $2h_2E_2 - c_2, \ldots$, с точностью до универсальной постоянной совпадают со значениями энтропии S_1, S_2, ... подсистем,—

$$S'_1 + S'_2 + \ldots \geqslant S_1 + S_2 + \ldots, \tag{8}$$

т. е. сумма энтропий подсистем изолированной системы после любого процесса равна или больше суммы энтропий подсистем до процесса.

§ 9. Вывод второго начала

Возьмем теперь изолированную полную систему, состоящую из подсистем W, M и Σ_1, Σ_2, ... Предположим, что система W, которую мы будем называть тепловым резервуаром, обладает бесконечно большой энергией по сравнению с системой M (машиной). Допустим, что энергия адиабатически взаимодействующих одна с другой систем Σ_1, Σ_2... также бесконечно велика по сравнению с энергией машины M. Мы подразумеваем, что все подсистемы M, W, $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots$ находятся в стационарном состоянии.

Пусть теперь машина M совершает произвольный круговой процесс, причем она изменяет распределение состояний систем Σ_1, Σ_2, ... адиабатически и бесконечно медленно, т. е. совершает работу и берет от системы

W количество тепла Q. Тогда в конце процесса адиабатическое взаимодействие систем Σ_1, Σ_2, ... станет иным, чем до процесса. Мы говорим, что машина M превратила в работу количество тепла Q.

Вычислим теперь приращение энтропии отдельных подсистем, происходящее в рассматриваемом процессе. Приращение энтропии теплового резервуара W, в соответствии с результатами § 6, составляет $-Q/T$, если T означает абсолютную температуру. Энтропия системы M до и после процесса одна и та же, так как M проделала круговой процесс. Системы Σ_1, Σ_2, ... во время процесса вообще не изменяют своей энтропии, так как они испытывают лишь бесконечно медленное адиабатическое воздействие. Следовательно, увеличение энтропии $S' - S$ полной системы составляет

$$S' - S = -\frac{Q}{T}.$$

Так как, в соответствии с результатом предыдущего параграфа, величина $S' - S$ всегда больше или равна нулю, то

$$Q \leqslant 0.$$

Это соотношение говорит о невозможности существования вечного двигателя второго рода.

Берн, январь 1903 г.

Поступила 26 января 1903 г.

В конце статьи 5 результаты теории применяются к излучению. Дальнейшее развитие этого направления еще через год (статья 7) приводит Эйнштейна к созданию квантовой теории света.

1904

5

К ОБЩЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОТЫ *

Ниже я привожу некоторые дополнения к моей работе, опубликованной в прошлом году [1].

Говоря об «общей молекулярной теории теплоты», я подразумеваю под этим теорию, которая в основном покоится на предположениях, перечисленных в § 1 цитированной работы. Чтобы избежать ненужных повторений, я предполагаю, что эта работа известна, и буду пользоваться применявшимися в ней обозначениями.

Сначала будет выведено выражение для энтропии системы, совершенно аналогичное выражению, найденному Больцманом для идеальных газов и введенному Планком в его теории излучения. Затем будет дан простой вывод второго начала. Вслед за этим мы исследуем смысл универсальной постоянной, играющей важную роль в общей молекулярной теории теплоты. В заключение применим теорию к излучению черного тела, причем без привлечения дополнительных гипотез получим в высшей степени интересное соотношение между упомянутой постоянной, определяемой величиной элементарных квантов материи и электричества, и порядком величины длины волны излучения.

§ 1. О выражении для энтропии

Для системы, которая может принимать энергию только в форме теплоты, или, другими словами, для системы, не подверженной адиабатическому воздействию других систем, абсолютная температура T связана с энергией E, в соответствии с §§ 3 и 4 цитированной выше работы, соот-

* *Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme.* Ann. Phys., 1904, 14, 351—362.

[1] A. Einstein. Ann. Phys., 1903, 11, 170. (Статья 4. См. примеч. на стр. 49.—*Ред.*)

ношением

$$h = \frac{1}{2}\,\frac{\omega'(E)}{\omega(E)} = \frac{1}{4\varkappa T}, \tag{1}$$

где $\varkappa$ означает абсолютную постоянную, а ω (в отличие от цитированной работы) определяется уравнением

$$\omega(E)\,\delta E = \int\limits_{E}^{E+\delta E} dp_1 \ldots dp_n.$$

При этом интегрирование в правой части проводится по всем значениям переменных состояний, однозначно и полностью определяющих мгновенное состояние системы, соответствующим значениям энергии от E до $E+ \delta E$.

Из соотношения (1) следует

$$S = \int \frac{dE}{T} = 2\varkappa \ln\,[\omega(E)].$$

Таким образом, мы получили (опуская произвольную постоянную интегрирования) выражение для энтропии системы. Это выражение справедливо, впрочем, не только для систем, испытывающих лишь чисто термические изменения, но и для таких систем, в которых происходят любые адиабатические и изопикнические изменения состояния.

Доказательство этого можно получить с помощью последнего уравнения § 6 цитированной работы; я не буду этого делать, так как не ставлю здесь себе целью применение теоремы в ее общем смысле.

§ 2. Вывод второго начала

Если система, окруженная средой с некоторой постоянной температурой T_0, находится в тепловом взаимодействии («касании») с этой средой, то, как показывает опыт, эта система также принимает температуру T_0 и сохраняет ее навсегда.

Однако, согласно молекулярной теории теплоты, этот закон выполняется не строго, а только с некоторым приближением, хотя и очень хорошим для доступных прямому опыту систем. Если же рассматриваемая система к тому же находилась в указанной среде бесконечно долго, то вероятность W того, что в случайно выбранный момент времени значение энергии систе-

мы находится между пределами E и $E+1$, будет (см. § 3 цитированной работы)

$$W = Ce^{-\frac{E}{2\varkappa T_0}}\omega(E),$$

где C — постоянная. Это значение отличается от нуля для всякой энергии E, но имеет максимум при определенном значении E и для каждого заметно большего или меньшего значения E принимает очень малое значение (по крайней мере для всех доступных прямому исследованию систем). Мы назовем эту систему «тепловым резервуаром» и сформулируем сказанное короче: написанное выше выражение дает вероятность того, что энергия рассматриваемого теплового резервуара в указанной среде равна E. В соответствии с результатом предыдущего параграфа, можно также написать

$$W = Ce^{\frac{1}{2\varkappa}\left(S-\frac{E}{T_0}\right)},$$

причем S означает энтропию теплового резервуара.

Возьмем теперь некоторое количество тепловых резервуаров, находящихся в среде с температурой T_0. Вероятность того, что энергия первого резервуара равна E_1, второго — E_2, ..., последнего — E_l, выражается следующей формулой с очевидными обозначениями:

$$\mathfrak{W} = W_1W_2\ldots W_l = C_1C_2\ldots C_l e^{\frac{1}{2\varkappa}\left\{\sum\limits_1^l S-\frac{1}{T_0}\sum\limits_1^l E\right\}}. \qquad (\text{а})$$

Пусть теперь эти резервуары вступают во взаимодействие с некоторой машиной, которая совершает круговой процесс. Предполагается, что между тепловым резервуаром и средой, а также между машиной и средой теплообмен отсутствует. После рассматриваемого процесса пусть значения энергии и энтропии систем будут

$$E_1',\ E_2',\ldots,E_l',$$

и

$$S_1',\ S_2',\ldots,S_l'.$$

Состоянию теплового резервуара, в целом определяемому этими значениями, соответствует вероятность

$$\mathfrak{W}' = C_1C_2\ldots C_l e^{\frac{1}{2\varkappa}\left(\sum\limits_1^l S'-\frac{1}{T_0}\sum\limits_1^l E'\right)}. \qquad (\text{б})$$

При этом процессе не изменилось ни состояние среды, ни состояние машины, так как последняя совершила круговой процесс.

Предполагая, что более вероятные состояния всегда следуют за менее вероятными, имеем

$$\mathfrak{W}' \geqslant \mathfrak{W}.$$

Однако в то же время по закону сохранения энергии

$$\sum_1^l E = \sum_1^l E'.$$

Учитывая это, получаем из уравнений (а) и (б) следствие:

$$\sum S' \geqslant \sum S.$$

§ 3. О смысле постоянной $\varkappa$ в атомно-кинетической теории

Рассмотрим физическую систему, мгновенное состояние которой полностью определяется значениями переменных состояния

$$p_1, p_2, \ldots, p_n.$$

Если рассматриваемая система находится в «соприкосновении» с другой системой, обладающей относительно бесконечно большой энергией и абсолютной температурой T, то распределение состояний первой системы определяется уравнением:

$$dW = Ce^{-\frac{E}{2\varkappa T_0}} dp_1 \ldots dp_n.$$

В этом уравнении $\varkappa$ означает универсальную постоянную, смысл и значение которой мы сейчас выясним.

На основе атомно-кинетической теории в работах Больцмана по теории газов значение этой постоянной получается следующим образом.

Обозначим через p_ν прямоугольные координаты $x_1y_1z_1$, $x_2y_2z_2$, ..., $x_ny_nz_n$ и скорости $\xi_1\eta_1\zeta_1$, $\xi_2\eta_2\zeta_2$, ..., $\xi_n\eta_n\zeta_n$ отдельных (точечных) атомов системы. Эти переменные состояния можно ввести потому, что они удовлетворяют условию $\Sigma\partial\varphi_\nu/\partial p_\nu = 0$ (§ 2 цитированной работы). Тогда имеем

$$E = \Phi(x_1, \ldots, z_n) + \sum_1^n \frac{m_\nu}{2}(\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2 + \zeta_\nu^2),$$

причем первое слагаемое означает потенциальную, второе — кинетиче-

скую энергию системы. Возьмем теперь бесконечно малую область $dx_1 \dots dz_n$. Найдем для величины

$$\frac{m_\nu}{2}(\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2 + \zeta_\nu^2)$$

среднее значение, соответствующее этой области:

$$\bar{L}_\nu = \frac{m}{2}\overline{(\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2 + \zeta_\nu^2)} =$$

$$= \frac{e^{-\frac{\Phi(x_1 \dots z_n)}{4\varkappa T_0}} dx_1 \dots dz_n \int \frac{m_\nu}{2}(\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2 + \zeta_\nu^2)\, e^{-\frac{1}{2\varkappa T_0}\sum\limits_1^n \frac{m_\nu}{2}(\xi_\nu^2+\eta_\nu^2+\zeta_\nu^2)} d\xi_1 \dots d\zeta_n}{e^{-\frac{\Phi(x_1 \dots z_n)}{4\varkappa T_0}} dx_1 \dots dz_n \int e^{\frac{1}{2\varkappa T_0}\sum \frac{m_\nu}{2}(\xi_\nu^2+\eta_\nu^2+\zeta_\nu^2)} d\xi_1 \dots d\zeta_n} =$$

$$= 3\,\frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} m_\nu \xi_\nu^2 e^{-\frac{m_\nu \xi_\nu^2}{4\varkappa T_0}} d\xi_\nu}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m_\nu \xi_\nu^2}{4\varkappa T_0}} d\xi_\nu} = 3\varkappa T_0.$$

Следовательно, эта величина не зависит от выбора области и от выбора атома и, значит, она вообще представляет собой среднее значение для атома при абсолютной температуре T_0. Величина $3\,\varkappa$ равна отношению средней кинетической энергии атома к абсолютной температуре [2].

Постоянная $\varkappa$, кроме того, самым тесным образом связана с числом N истинных молекул, содержащихся в грамм-молекуле, как его понимают химики (эквивалент, отнесенный к 1 *г* водорода).

Именно, если взять в качестве единиц грамм и сантиметр, то для такого количества идеального газа, как известно, имеем

$$pv = RT, \text{ где } R = 8{,}31\cdot 10^7.$$

Но, согласно кинетической теории,

$$pv = \frac{2}{3} N\bar{L},$$

причем $\bar{L}$ означает среднюю кинетическую энергию движения центра тяжести молекулы. Учитывая еще, что

$$\bar{L} = \bar{L}_\nu,$$

[2] Ср. L. Boltzmann. Vorlesungen über Gastheorie. T. II, § 42, 1898. (См. перевод: Л. Больцман. Лекции по теории газов. Ч. II. М., 1953. § 42.—*Ред.*).

получаем

$$N \cdot 2\varkappa = R.$$

Итак, постоянная $2\varkappa$ равна отношению постоянной R к числу молекул в одной грамм-молекуле.

Полагая вместе с О. Е. Мейером, что $N = 6{,}4 \cdot 10^{23}$, получаем: $\varkappa = 6{,}5 \cdot 10^{-17}$.

§ 4. Общий смысл постоянной $\varkappa$

Пусть данная система соприкасается с системой, обладающей бесконечно большой по сравнению с ней энергией и абсолютной температурой T. Вероятность dW того, что значение энергии данной системы в любой взятый момент времени лежит между E и $E + dE$, равна

$$dW = Ce^{-\frac{E}{2\varkappa T}}\,\omega(E)\,dE.$$

Для среднего значения $\bar{E}$ энергии получаем:

$$\overline{E} = \int\limits_0^\infty CEe^{-\frac{E}{2\varkappa T}}\omega(E)\,dE.$$

Так как, кроме того,

$$1 = \int\limits_0^\infty Ce^{-\frac{E}{2\varkappa T}}\omega(E)\,dE,$$

то

$$\int\limits_0^\infty (\overline{E} - E)\,e^{-\frac{E}{2\varkappa T}}\,\omega(E)\,dE = 0.$$

Дифференцируя это уравнение по T, получаем

$$\int\limits_0^\infty \left(2\varkappa T^2 \frac{d\overline{E}}{dT} + \overline{E}E - \overline{E}^2\right) e^{-\frac{E}{2\varkappa T}}\,\omega(E)\,dE = 0.$$

Это уравнение означает, что среднее значение выражения в скобках обращается в нуль, и, следовательно,

$$2\varkappa T^2 \frac{d\overline{E}}{dT} = \overline{E^2} - \overline{E}E.$$

В общем случае мгновенное значение энергии E отличается от $\overline{E}$ на некоторую величину, которую мы будем называть «флуктуацией энергии»; положим

$$E = \overline{E} + \varepsilon.$$

Тогда получим

$$\overline{E^2} - \overline{E}E = \overline{\varepsilon^2} = 2\varkappa T^2 \frac{d\overline{E}}{dT}.$$

Величина $\overline{\varepsilon^2}$ есть мера тепловой стабильности системы; чем больше $\overline{\varepsilon^2}$, тем менее стабильна система.

Таким образом, абсолютная постоянная $\varkappa$ определяет тепловую стабильность систем. Последнее найденное соотношение представляет интерес потому, что оно уже не содержит ни одной величины, напоминающей о предположениях, положенных в основу теории.

Повторным дифференцированием можно без труда вычислить величины $\overline{\varepsilon^3}$, $\overline{\varepsilon^4}$ и т. д.

§ 5. Применение к излучению

Уравнение, найденное в конце предыдущего параграфа, позволило бы определить точное значение универсальной постоянной $\varkappa$, если бы было можно найти среднее значение квадрата флуктуации энергии некоторой системы. Однако при современном состоянии наших знаний этого сделать нельзя. Из опыта можно заключить, что флуктуации энергии вообще происходят только в физических системах одного единственного типа; такой системой является пустое пространство, содержащее тепловое излучение.

Именно, если линейные размеры пространства, заполненного тепловым излучением, весьма велики по сравнению с длиной волны, соответствующей максимуму энергии излучения при данной температуре, то величина флуктуации энергии в среднем, очевидно, крайне мала по сравнению со средней энергией излучения в этом пространстве. Если же, напротив, пространство, занятое излучением, имеет размеры порядка этой длины волны, то флуктуация энергии излучения будет того же порядка величины, что и энергия излучения в этом пространстве.

Могут, конечно, возразить, что мы не вправе утверждать, что пространство с излучением можно рассматривать как некую систему введенного нами типа даже в том случае, если мы признаем применимость общей молекулярной теории. Возможно, надо было бы считать, например, что границы пространства изменяются вместе с его электромагнитными состояниями. Но здесь, где речь идет только о порядках величин, мы не будем рассматривать эти обстоятельства.

Таким образом, полагая в найденном ранее уравнении

$$\overline{\varepsilon^2} = \overline{E^2}$$

и принимая во внимание закон Стефана — Больцмана

$$\overline{E} = cvT^4,$$

где v — объем (в $см^3$) и c — постоянная этого закона, мы должны получить для $\sqrt[3]{v}$ величину порядка длины волны максимальной энергии излучения, соответствующей данной температуре.

Получаем

$$\sqrt[3]{v} = \frac{2\sqrt[3]{\frac{\varkappa}{c}}}{T} = \frac{0,42}{T},$$

причем для $\varkappa$ подставлено значение, найденное из кинетической теории газов, а для c — значение $7{,}06 \cdot 10^{-15}$.

Для длины волны λ_m максимальной энергии излучения опыт дает

$$\lambda_m = \frac{0,293}{T}.$$

Следовательно, и характер зависимости от температуры, и порядок величины λ_m с помощью общей молекулярной теории теплоты определяется правильно; я думаю, что согласие это при большой общности наших исходных предположений невозможно приписать случайности.

Берн, 27 марта 1904 г.

Поступила 29 марта 1904 г.

1905

6

НОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ *[1]

Самые старые определения истинной величины молекул основывались на кинетической теории газов, тогда как физические явления, наблюдаемые в жидкостях, до сих пор не были использованы для нахождения этих величин. Это, несомненно, объясняется теми доныне непреодолимыми трудностями, которые препятствуют развитию подробной молекулярно-кинетической теории жидкостей. В этой работе должно быть показано, что величина молекул растворенного вещества в слабом недиссоциированном растворе может быть определена по внутреннему трению раствора и чистого растворителя и по диффузии растворенного вещества в растворителе, если объем молекулы растворенного вещества велик по сравнению с объемом молекулы растворителя. Такого рода растворенная молекула по своей подвижности в растворе и по влиянию на внутреннее трение последнего ведет себя подобно твердому телу, взвешенному в растворителе. Поэтому к движению растворителя в непосредственной близости от молекулы можно применить гидродинамические уравнения, в которых жидкость рассматривается как однородная, так что молекулярная структура ее не принимается во внимание. При этом растворенные молекулы мы будем считать твердыми шариками.

---

* *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen.* Bern: Buchdruck. K. J. Wyss. (Inaugural dissertation. Zürich Universität), 1905. [Работа с Дополнением напечатана также в «Annalen der Physik» (1906, 19, 289—306). — *Ред.*].

[1] Перевод статьи помещен в сборнике «Броуновское движение». Л., 1936. В статью внесены исправления согласно поправке Эйнштейна (Ann. Phys., 1911, 34, 591, 592).— *Прим. ред.*

§ 1. О влиянии взвешенного в жидкости очень малого шара на ее движение

Будем рассматривать несжимаемую однородную жидкость с коэффициентом трения k, составляющие скорости которой u, v, w заданы как функции координат x, y, z и времени. Разложим функции u, v, w около произвольной точки x_0, y_0, z_0 в ряд Тэйлора по степеням $x - x_0$, $y - y_0$, $z - z_0$ и ограничим такую малую область G вокруг этой точки, что в ее пределах можно учитывать только линейные члены этого разложения. Движение находящейся в G жидкости может быть тогда представлено, как известно, в виде суперпозиции трех движений, а именно:

1) параллельного переноса всех частиц жидкости без изменения их относительного положения;

2) вращения жидкости без изменения относительного положения ее частиц и

3) деформации по трем взаимно-перпендикулярным направлениям (главные оси расширения).

Представим себе, что в области G находится твердое сферическое тело с центром в точке x_0, y_0, z_0, размеры которого малы по сравнению с размерами области. Допустим далее, что рассматриваемое движение происходит так медленно, что можно пренебречь кинетической энергией шара и жидкости. Предположим еще, что составляющие скорости элемента поверхности шара и частиц жидкости, находящихся в непосредственной близости к нему, совпадают, т. е. что в переходном слое (который считается непрерывным) коэффициент внутреннего трения везде конечен.

Совершенно очевидно, что шар участвует непосредственно в движениях 1 и 2, не изменяя движения соседних частиц жидкости, так как жидкость движется здесь как твердое тело, а также благодаря тому, что мы пренебрегаем действием инерции.

Однако движение 3 будет изменено присутствием шара, и наша ближайшая задача заключается в исследовании влияния присутствия шара на это движение жидкости. Будем рассматривать движение 3 в системе координат, оси которой параллельны главным осям деформации, и положим

$$x - x_0 = \xi,$$
$$y - y_0 = \eta,$$
$$z - z_0 = \zeta,$$

так что в отсутствие шара это движение можно было бы представить уравнениями

$$u_0 = A\xi,$$
$$v_0 = B\eta, \qquad (1)$$
$$w_0 = C\zeta,$$

где постоянные A, B, C вследствие несжимаемости жидкости удовлетворяют условию:

$$A + B + C = 0. \tag{2}$$

Если теперь в точке x_0, y_0, z_0 находится твердый шар радиуса P, то вблизи от него движение жидкости изменяется. В дальнейшем мы для удобства будем считать радиус P «конечным», а значения ξ, η, ζ, для которых движение жидкости значительно не изменяется присутствием шара,— «бесконечно большими».

Прежде всего, очевидно, что, благодаря симметрии рассматриваемого движения, шар не может иметь ни поступательного перемещения, ни вращения, и мы получаем следующие граничные условия:

$$u = v = w = 0 \text{ при } \rho = P,$$

где положено

$$\rho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} > 0.$$

Здесь u, v, w означают уже составляющие скорости рассматриваемого (т. е. измененного шаром) движения. Положив

$$\begin{aligned} u &= A\xi + u_1, \\ v &= B\eta + v_1, \\ w &= C\zeta + w_1, \end{aligned} \tag{3}$$

мы получим, что скорости u_1, v_1, w_1 на бесконечности должны исчезать, так как движение, описываемое последними уравнениями, должно переходить на бесконечности в движение, представляемое уравнениями (1).

Функции u, v, w должны удовлетворять уравнениям гидродинамики с учетом внутреннего трения, но при пренебрежении инерцией. Таким образом, имеем уравнения [2]:

$$\frac{\partial p}{\partial \xi} = k\Delta u, \qquad \frac{\partial p}{\partial \eta} = k\Delta v, \qquad \frac{\partial p}{\partial \zeta} = k\Delta w,$$

$$\frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial v}{\partial \eta} + \frac{\partial w}{\partial \zeta} = 0, \tag{4}$$

где Δ означает оператор

$$\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2}$$

и p — гидростатическое давление.

---

[2] G. Kirchhoff. Vorlesungen über mathematische Physik. Mechanik. (См.: Г. Кирхгоф. Механика. М., 1962.—*Ред.*)

Формулы (1) являются решениями уравнений (4), а эти последние линейны; поэтому величины u_1, v_1, w_1, согласно (3), также должны удовлетворять уравнениям (4). Величины u_1, v_1, w_1 и p я определил по методу Кирхгофа [3], изложенному в § 4 его цитированной работы, и нашел:

$$p = -\frac{5}{3} kP^3 \left\{ A \frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\xi^2} + B \frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\eta^2} + C \frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\zeta^2} \right\} + \text{const},$$

$$u = A\xi - \frac{5}{3} P^3 A \frac{\xi}{\rho^3} - \frac{\partial D}{\partial\xi},$$

$$v = B\eta - \frac{5}{3} P^3 B \frac{\eta}{\rho^3} - \frac{\partial D}{\partial\eta}, \qquad (5)$$

$$w = C\zeta - \frac{5}{3} P^3 C \frac{\zeta}{\rho^3} - \frac{\partial D}{\partial\zeta},$$

---

[3] «Из уравнений (9) следует, что $\Delta p = 0$. Допустим, что p соответствует этому условию, и определим функцию V так, чтобы она удовлетворяла уравнению

$$\Delta V = \frac{1}{k} p,$$

тогда уравнения (9) будут удовлетворены, если мы положим

$$u = \frac{\partial V}{\partial\xi} + u', \qquad v = \frac{\partial V}{\partial\eta} + v', \qquad w = \frac{\partial V}{\partial\zeta} + w',$$

и выберем u', v', w' так, чтобы $\Delta u' = 0$, $\Delta v' = 0$, $\Delta w' = 0$ и

$$\frac{\partial u'}{\partial\xi} + \frac{\partial v'}{\partial\eta} + \frac{\partial w'}{\partial\zeta} = -\frac{1}{k} p».$$

Если положить теперь

$$\frac{p}{k} = 2c \frac{\partial^2 \frac{1}{\rho}}{\partial\xi^2}$$

и в соответствии с этим

$$V = c \frac{\partial^2\rho}{\partial\xi^2} + b \frac{\partial^2 \frac{1}{\rho}}{\partial\xi^2} + \frac{a}{2}\left(\xi^2 - \frac{\eta^2}{2} - \frac{\zeta^2}{2}\right)$$

и

$$u' = -2c \frac{\partial \frac{1}{\rho}}{\partial\xi}, \qquad v' = 0, \qquad w' = 0,$$

то постоянные a, b, c определяются из условия, что при $\rho = P$, $u = v = w = 0$. Наложением этих трех решений и получается решение, выражаемое соотношениями (5) и (5a).

где

$$D = A\left\{\frac{5}{6}P^3\frac{\partial^2\rho}{\partial\xi^2} + \frac{1}{6}P^5\frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\xi^2}\right\} + B\left\{\frac{5}{6}P^3\frac{\partial^2\rho}{\partial\eta^2} + \frac{1}{6}P^5\frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\eta^2}\right\} + C\left\{\frac{5}{6}P^3\frac{\partial^2\rho}{\partial\zeta^2} + \frac{1}{6}P^5\frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\zeta^2}\right\}. \qquad (5a)$$

Легко показать, что выражения (5) будут решениями уравнений (4). Действительно, имея в виду, что

$$\Delta\xi = 0, \qquad \Delta\frac{1}{\rho} = 0, \qquad \Delta\rho = \frac{2}{\rho}$$

и

$$\Delta\left(\frac{\xi}{\rho^3}\right) = -\frac{\partial}{\partial\xi}\left\{\Delta\left(\frac{1}{\rho}\right)\right\} = 0,$$

получаем:

$$k\Delta u = -k\frac{\partial}{\partial\xi}(\Delta D) = -k\frac{\partial}{\partial\xi}\left\{\frac{5}{3}P^3A\frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\xi^2} + \frac{5}{3}P^3B\frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\eta^2} + \frac{5}{3}P^3C\frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\zeta^2}\right\}.$$

Но, согласно первому из соотношений (5), последнее полученное выше выражение тождественно с $\frac{dp}{d\xi}$. Подобным же образом можно показать, что второе и третье уравнение (4) также удовлетворяются. Далее получаем:

$$\frac{\partial u}{\partial\xi} + \frac{\partial v}{\partial\eta} + \frac{\partial w}{\partial\zeta} = (A+B+C) + \frac{5}{3}P^3\left\{A\frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\xi^2} + B\frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\eta^2} + C\frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\zeta^2}\right\} - \Delta D.$$

Но согласно равенству (5а)

$$\Delta D = \frac{5}{3}P^3\left\{A\frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\xi^2} + B\frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\eta^2} + C\frac{\partial^2\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\partial\zeta^2}\right\},$$

откуда следует, что последнее из уравнений (4) также удовлетворяется. Что касается граничных условий, то прежде всего при бесконечно большом ρ наши уравнения для u, v, w переходят в уравнения (1). Подставляя

значения D из (5а) во второе из соотношений (5), получаем:

$$u = A\xi - \frac{5}{2}\frac{P^3}{\rho^5}\xi(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2) + \frac{5}{2}\frac{P^5}{\rho^7}\xi(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2) - \frac{P^5}{\rho^5}A\xi. \quad (6)$$

Отсюда видно, что при $\rho = P$ u обращается в нуль. То же самое следует на основании симметрии для v и w. Таким образом доказано, что выражения (5) удовлетворяют как уравнениям (4), так и граничным условиям задачи.

Можно также показать, что выражения (5) будут единственными решениями уравнений (4) при данных граничных условиях задачи. Здесь мы укажем только ход доказательства. Пусть в ограниченном пространстве составляющие скорости u, v, w жидкости удовлетворяют уравнениям (4). Если существует еще другое решение U, V, W уравнений (4), такое, что на границах рассматриваемого пространства $U = u$, $V = v$, $W = w$, то $(U - u, V - v, W - w)$ также будет решением уравнений (4), при котором составляющие скорости на границах пространства обращаются в нуль. Таким образом, жидкость, находящаяся в рассматриваемом объеме, не совершает никакой механической работы. Мы пренебрегаем кинетической энергией жидкости, так что работа, превращающаяся в рассматриваемом пространстве в теплоту, также равна нулю. Отсюда заключаем, что во всем пространстве, если только оно ограничено, хотя бы частично, неподвижными стенками, должно быть: $u = u_1$, $v = v_1$, $w = w_1$. Путем перехода к пределу этот результат может быть распространен также и на тот случай, когда рассматриваемое пространство, так же как в нашем случае, бесконечно. Таким образом, можно доказать, что найденное выше решение представляет собой единственное решение задачи.

Построим вокруг точки x_0, y_0, z_0 шар радиуса R, и пусть величина R бесконечно велика по сравнению с P; вычислим энергию, которая превращается (за единицу времени) в теплоту в жидкости, находящейся внутри этого шара. Эта энергия равна механической работе, совершаемой над жидкостью. Обозначая составляющие давления, действующего на поверхность сферы радиуса R, через X_n, Y_n, Z_n, получаем:

$$W = \int (X_n u + Y_n v + Z_n w) ds,$$

где интеграл распространяется на всю поверхность шара радиуса R. При этом:

$$X_n = -\left(X_\xi \frac{\xi}{\rho} + X_\eta \frac{\eta}{\rho} + X_\zeta \frac{\zeta}{\rho}\right),$$

$$Y_n = -\left(Y_\xi \frac{\xi}{\rho} + Y_\eta \frac{\eta}{\rho} + Y_\zeta \frac{\zeta}{\rho}\right),$$
$$Z_n = -\left(Z_\xi \frac{\xi}{\rho} + Z_\eta \frac{\eta}{\rho} + Z_\zeta \frac{\zeta}{\rho}\right),$$

где

$$X_\xi = p - 2k\frac{\partial u}{\partial \xi}, \quad Y_\zeta = Z_\eta = -k\left(\frac{\partial v}{\partial \zeta} + \frac{\partial w}{\partial \eta}\right),$$
$$Y_\eta = p - 2k\frac{\partial v}{\partial \eta}, \quad Z_\xi = X_\zeta = -k\left(\frac{\partial w}{\partial \xi} + \frac{\partial u}{\partial \zeta}\right),$$
$$Z_\zeta = p - 2k\frac{\partial w}{\partial \zeta}, \quad X_\eta = Y_\xi = -k\left(\frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\partial v}{\partial \xi}\right).$$

Выражения для u, v, w можно упростить, если принять во внимание, что при $\rho = R$ члены с множителем P^5/ρ^5 исчезают по сравнению с членами, содержащими P^3/ρ^3. Поэтому мы полагаем:

$$\begin{aligned} u &= A\xi - \frac{5}{2}P^3\frac{\xi(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^5}, \\ v &= B\eta - \frac{5}{2}P^3\frac{\eta(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^5}, \\ w &= C\zeta - \frac{5}{2}P^3\frac{\zeta(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^5}. \end{aligned} \tag{6a}$$

Для p из первого уравнения (5), по той же причине, имеем

$$p = -5kP^3\frac{A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2}{\rho^5} + \text{const}.$$

Прежде всего получаем:

$$X_\xi = -2kA + 10kP^3\frac{A\xi^2}{\rho^5} - 25kP^3\frac{\xi^2(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^7},$$
$$X_\eta = 5kP^3\frac{(A+B)\xi\eta}{\rho^5} - 25kP^3\frac{\xi\eta(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^7},$$
$$X_\zeta = 5kP^3\frac{(A+C)\xi\zeta}{\rho^5} - 25kP^3\frac{\xi\zeta(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^7},$$

и отсюда:

$$X_n = 2Ak\frac{\xi}{\rho} - 5AkP^3\frac{\xi}{\rho^4} + 20kP^3\frac{\xi(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^6}.$$

Путем циклической перестановки получим и соответствующие выражения для Y_n и Z_n; пренебрегая всеми членами, содержащими отношение

P/ρ^2 в степени выше третьей, получаем:

$$X_n u + Y_n v + Z_n w = \frac{2k}{\rho}(A^2\xi^2 + B^2\eta^2 + C^2\zeta^2) - \\ - 5k\frac{P^3}{\rho^4}(A^2\xi^2 + \cdots) + 15k\frac{P^3}{\rho^6}(A^2\xi^2 + \cdots)^2.$$

Интегрируя по всей сфере и принимая во внимание, что

$$\int ds = 4\pi R^2,$$

$$\int \xi^2\, ds = \int \eta^2\, ds = \int \zeta^2\, ds = \frac{4}{3}\pi R^4,$$

$$\int \xi^4\, ds = \int \eta^4\, ds = \int \zeta^4\, ds = \frac{4}{5}\pi R^6,$$

$$\int \eta^2\zeta^2\, ds = \int \zeta^2\xi^2\, ds = \int \xi^2\eta^2\, ds = \frac{4}{15}\pi R^6,$$

$$\int (A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)^2\, ds = \frac{8}{15}\pi R^6 (A^2 + B^2 + C^2),$$

получаем:

$$W = \frac{8}{3}\pi R^3 k\delta^2 - \frac{4}{3}\pi P^3 k\delta^2 = 2\delta^2 k\left(V + \frac{\Phi}{2}\right), \tag{7}$$

где мы положили:

$$\delta^2 = A^2 + B^2 + C^2,$$

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3,$$

$$\Phi = \frac{4}{3}\pi P^3.$$

Если бы взвешенного шара не было вовсе ($\Phi = 0$), то в объеме V поглощалась бы энергия

$$W_0 = 2\delta^2 kV. \tag{7a}$$

Таким образом, благодаря присутствию шара, поглощаемая энергия уменьшается на $\delta^2 k\Phi$ [4].

....

[4] Здесь в оригинале была фраза:

«К сожалению, непосредственное влияние взвешенных шаров на величину поглощаемой энергии было бы таким, как если бы присутствие шаров совсем не меняло движения окружающей их жидкости».

Эта фраза потеряла смысл после внесения в статью исправлений — *Прим. ред.*

§ 2. Вычисление коэффициента трения жидкости, в которой взвешено очень много беспорядочно распределенных малых шаров

В предыдущем параграфе мы рассматривали случай, когда в некоторой области G указанного выше порядка величины взвешен очень малый по сравнению с размерами области шар, и исследовали его влияние на движение жидкости. Допустим теперь, что в области G беспорядочно распределено бесконечно много одинаковых шаров, но радиус их так мал, что весь занимаемый ими объем мал по сравнению с областью G. Число шаров, приходящихся на единицу объема, пусть будет n, и мы допустим, что это число всюду в жидкости с достаточной точностью постоянно.

Будем исходить опять из движения однородной жидкости без взвешенных в ней шаров и рассмотрим, как и прежде, самый общий случай расширения. Когда шары отсутствуют, можно — путем соответствующего выбора системы координат — представить составляющие скорости u_0, v_0, w_0 в произвольной точке x, y, z области G в виде:

$$u_0 = Ax,$$
$$v_0 = By,$$
$$w_0 = Cz,$$

причем

$$A + B + C = 0.$$

Взвешенный в точке x_ν, y_ν, z_ν шар влияет на это движение согласно уравнению (6). Средние расстояния между соседними шарами мы считаем очень большими по сравнению с их радиусами и, следовательно, добавочные составляющие скорости, происходящие от всех шаров, очень малы по сравнению с u_0, v_0, w_0; поэтому, учитывая влияние взвешенных шаров и пренебрегая членами высших порядков, получаем для составляющих скоростей u, v, w в жидкости следующие выражения:

$$u = Ax - \sum\left\{\frac{5}{2}\,\frac{P^3}{\rho_\nu^2}\,\frac{\xi_\nu(A\xi_\nu^2 + B\eta_\nu^2 + C\zeta_\nu^2)}{\rho_\nu^3} - \frac{5}{2}\,\frac{P^5}{\rho_\nu^4}\,\frac{\xi_\nu(A\xi_\nu^2 + B\eta_\nu^2 + C\zeta_\nu^2)}{\rho_\nu^3} + \frac{P^5}{\rho_\nu^4}\,\frac{A\xi_\nu}{\rho_\nu}\right\},$$

$$v = By - \sum\left\{\frac{5}{2}\,\frac{P^3}{\rho_\nu^2}\,\frac{\eta_\nu(A\xi_\nu^2 + B\eta_\nu^2 + C\zeta_\nu)}{\rho_\nu^3} - \frac{5}{2}\,\frac{P^5}{\rho_\nu^4}\,\frac{\eta_\nu(A\xi_\nu^2 + B\eta_\nu^2 + C\zeta_\nu^2)}{\rho_\nu^3} + \frac{P^5}{\rho_\nu^4}\,\frac{B\eta_\nu}{\rho_\nu}\right\}, \quad (8)$$

$$w = Cz - \sum\left\{\frac{5}{2}\frac{P^3}{\rho_\nu^2}\frac{\zeta_\nu(A\xi_\nu^2 + B\eta_\nu^2 + C\zeta_\nu^2)}{\rho_\nu^3} - \right.$$

$$\left. - \frac{5}{2}\frac{P^5}{\rho_\nu^4}\frac{\zeta_\nu(A\xi_\nu^2 + B\eta_\nu^2 + C\zeta_\nu^2)}{\rho_\nu^3} + \frac{P^5}{\rho_\nu^4}\frac{C\zeta_\nu}{\rho_\nu}\right\},$$

где суммирование распространяется на все шары в области G, причем:

$$\xi_\nu = x - x_\nu, \quad \eta_\nu = y - y_\nu, \quad \zeta_\nu = z - z_\nu, \qquad \rho_\nu = \sqrt{\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2 + \zeta_\nu^2}.$$

Здесь x_ν, y_ν, z_ν означают координаты центров шаров. Из равенств (7) и (7а) мы заключаем далее, что присутствие каждого шара — с точностью до бесконечно малой величины высшего порядка — вызывает увеличение количества теплоты в единицу времени на $\delta^2 k\Phi$ и что энергия, превращающаяся в единице объема в теплоту, равна:

$$W = 2\delta^2 k + n\delta^2 k\Phi,$$

или

$$W = 2\delta^2 k\left(1 + \frac{\varphi}{2}\right), \tag{7б}$$

где φ — доля объема, занимаемая шарами.

Чтобы из равенства (7б) определить коэффициент трения рассматриваемой нами неоднородной смеси жидкости и взвешенных в ней шаров (в дальнейшем называемой кратко «смесью»), нужно еще учесть, что A, B, C не являются коэффициентами деформации жидкости, которое описывается формулами (8). Обозначим коэффициенты деформации смеси через A^*, B^*, C^*. Из соображений симметрии следует, что направления главных деформаций смеси параллельны направлениям A, B, C, т. е. координатным осям. Переписывая формулы (8) в виде:

$$u = Ax + \Sigma u_\nu,$$
$$v = By + \Sigma v_\nu,$$
$$w = Cz + \Sigma w_\nu,$$

получаем:

$$A^* = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=0} = A + \sum\left(\frac{\partial u_\nu}{\partial x}\right)_{x=0} = A - \sum\left(\frac{\partial u_\nu}{\partial x_\nu}\right)_{x=0}.$$

Исключая из рассмотрения области, непосредственно прилегающие к отдельным шарам, мы можем отбросить вторые и третьи члены в выражениях

для u, v, w и тогда получим при $x = y = z = 0$ значения:

$$\left.\begin{aligned} u_\nu &= -\frac{5}{2}\frac{P^3}{r_\nu^2}\frac{x_\nu(Ax_\nu^2 + By_\nu^2 + Cz_\nu^2)}{r_\nu^3}, \\ v_\nu &= -\frac{5}{2}\frac{P^3}{r_\nu^2}\frac{y_\nu(Ax_\nu^2 + By_\nu^2 + Cz_\nu^2)}{r_\nu^3}, \\ w_\nu &= -\frac{5}{2}\frac{P^3}{r_\nu^2}\frac{z_\nu(Ax_\nu^2 + By_\nu^2 + Cz_\nu^2)}{r_\nu^3}, \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

где мы положили

$$r_\nu = \sqrt{x_\nu^2 + y_\nu^2 + z_\nu^2} > 0.$$

Суммирование мы распространяем на весь объем шара K весьма большого радиуса R, центр которого лежит в начале координат. Считая далее *беспорядочно* распределенные шары *равномерно* распределенными и беря вместо суммы интеграл, мы получаем:

$$A^* = A - n\int\limits_K \frac{\partial u_\nu}{\partial x_\nu} dx_\nu\, dy_\nu\, dz_\nu = A - n\int \frac{u_\nu x_\nu}{r_\nu} ds,$$

где последний интеграл распространяется на поверхность шара K. Принимая во внимание формулы (9), находим:

$$A^* = A - \frac{5}{2}\frac{P^3}{R^6} n\int x_0^2(Ax_0^2 + By_0^2 + Cz_0^2)\, ds = A - n\left(\frac{4}{3}\pi P^3\right)A = A(1-\varphi).$$

Аналогично получаем:

$$B^* = B(1-\varphi),$$
$$C^* = C(1-\varphi).$$

Положив теперь

$$\delta^{*2} = A^{*2} + B^{*2} + C^{*2},$$

мы получим с точностью до бесконечно малой высшего порядка:

$$\delta^{*2} = \delta^2(1-2\varphi).$$

Мы нашли, таким образом, выражение для количества теплоты, образующейся в единице объема и за единицу времени:

$$W = 2\delta^2 k\left(1 + \frac{\varphi}{2}\right).$$

Если обозначить коэффициент трения смеси через k^*, то

$$W^* = 2\delta^{*2}k^*.$$

Пренебрегая бесконечно малыми высшего порядка, из трех последних уравнений получаем:

$$k^* = k(1 + 2{,}5\varphi).$$

Итак, мы пришли к следующему результату.

Если в жидкости взвешены очень малые твердые шары, то коэффициент внутреннего трения возрастает благодаря этому на величину, пропорциональную отношению общего объема, занимаемого всеми шарами, ко всему объему жидкости, в предположении, что этот общий объем, занимаемый шарами, очень мал.

§ 3. Об объеме растворенного вещества, с большим по сравнению с растворителем молекулярным объемом

Пусть имеется разбавленный раствор вещества, которое в растворе не диссоциирует. Пусть молекула растворенного вещества велика по сравнению с молекулой растворителя и имеет вид твердого шара радиуса P. Мы можем тогда применить к этому случаю результат, полученный в § 2. Если через k^* обозначить коэффициент трения раствора и через k коэффициент трения чистого растворителя, то

$$\frac{k^*}{k} = 1 + 2{,}5\varphi,$$

где φ — общий объем молекул, находящихся в единице объема.

Вычислим φ для однопроцентного раствора сахара в воде. По наблюдениям Буркхарда (таблицы Ландольта — Бёрнштейна), для однопроцентного водного раствора сахара $k^*/k = 1{,}0245$ (при 20° C); отсюда $\varphi = 0{,}0245$ для (почти в точности) 0,01 *г* сахара. Таким образом, один грамм растворенного в воде сахара оказывает на коэффициент трения такое же влияние, как взвешенные в воде малые твердые шары с общим объемом в 0,98 *см*³. При этом рассмотрении пренебрегается влияние растворенного сахара на внутреннее трение растворителя, соответствующее осмотическому давлению.

Вспомним теперь, что 1 *г* твердого сахара имеет объем 0,61 *см*³. Этой же величине должен быть равен также и удельный объем сахара s, находящегося в растворе, если раствор сахара рассматривать как смесь воды и сахара в растворенном виде. Плотность однопроцентного водного раство-

ра сахара (отнесенная к воде при той же температуре) при 17,5° равна 1,00388. Поэтому, пренебрегая разницей в плотности воды при 4° и при 17,5°, имеем:

$$\frac{1}{1,00388} = 0,99 + 0,01s,$$

откуда

$$s = 0,61.$$

Таким образом, в то время как раствор сахара по своей плотности ведет себя как смесь воды и твердого сахара, влияние на внутреннее трение в полтора раза больше, чем то, которое получилось бы от примешивания равного количества сахара. Мне кажется, что с точки зрения молекулярной теории этот результат нельзя объяснить иначе, как только допустив, что находящаяся в растворе молекула сахара уменьшает подвижность непосредственно окружающей ее воды так, что количество воды в объеме, примерно равном половине объема молекулы сахара, связано с этой молекулой.

Поэтому можно сказать, что растворенная молекула сахара (или, вернее, молекула вместе со связанной с нею водой) ведет себя в гидродинамическом отношении как шар объема $0,98 \cdot 342/N$ *см*^{3}, где 342 — молекулярный вес сахара и N — истинное число молекул в одной грамм-молекуле.

§ 4. О диффузии недиссоциированного вещества в жидком растворе

Пусть имеется такой же раствор, как и рассмотренный в предыдущем параграфе. Если на молекулу, имеющую форму шара с радиусом P, действует сила K, то она движется с некоторой скоростью ω, определяемой значением P и коэффициентом трения растворителя k. Существует соотношение[5]:

$$\omega = \frac{K}{6\pi k P}. \tag{1}$$

Это соотношение мы используем для вычисления коэффициента диффузии недиссоциированного раствора. Если p означает осмотическое давление растворенного вещества, которое рассматривается как единственная сила, которая действует в нашем разбавленном растворе, то на вещество, растворенное в единице объема, действует в направлении оси X

[5] G. Kirchhoff. Vorlesungen über mathematische Physik. Mechanik Vorlesung 26. Уравнение (22). (См.: Г. Кирхгоф. Механика. М., 1962, стр. 315.— *Ред.*).

сила, равная $-\frac{\partial p}{\partial x}$. Если в единице объема находится ρ грамм вещества и m означает молекулярный вес этого растворенного вещества, а N — число реальных молекул в одной грамм-молекуле, то $(\rho/m)N$ есть число (реальных) молекул в единице объема, и сила, действующая на молекулу вследствие падения концентрации, равна

$$K = -\frac{m}{\rho N} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}. \qquad (2)$$

Если раствор достаточно разбавлен, то осмотическое давление выражается формулой:

$$p = \frac{R}{m} \rho T, \qquad (3)$$

где T — абсолютная температура и $R = 8{,}31 \cdot 10^7$. Из формул (1), (2) и (3) мы получаем для скорости передвижения растворенного вещества:

$$\omega = -\frac{RT}{6\pi k} \cdot \frac{1}{NP} \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x}.$$

Следовательно, через единицу поперечного сечения в единицу времени проходит в направлении оси X количество вещества, равное:

$$\omega \rho = -\frac{RT}{6\pi k} \cdot \frac{1}{NP} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x}. \qquad (4)$$

Отсюда для коэффициента диффузии D получаем:

$$D = \frac{RT}{6\pi k} \cdot \frac{1}{NP}.$$

Таким образом, зная коэффициент диффузии D и коэффициент внутреннего трения растворителя, можно вычислить произведение истинного числа N молекул в одной грамм-молекуле на эффективный гидродинамический радиус P молекулы.

В этом выводе осмотическое давление рассматривалось как единственная движущая сила, действующая на отдельные молекулы, что, очевидно, не соответствует представлению молекулярно-кинетической теории, поскольку, согласно последней, осмотическое давление в данном случае следует рассматривать лишь как кажущуюся силу. Эта трудность, однако, исчезает, если учесть, что (кажущиеся) осмотические силы, соответствующие различиям в концентрации раствора, находятся в (динамическом) равновесии с равными им по величине и противоположными по направлению силами, действующими на отдельные молекулы, как это легко понять с термодинамической точки зрения.

Действующая на единицу массы осмотическая сила $-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}$ может быть уравновешена силой $-P_x$ (испытываемой отдельной растворенной молекулой), если

$$-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} - P_x = 0.$$

Таким образом, если считать, что на растворенное вещество (на единицу массы) действуют две взаимно-уравновешивающиеся системы сил P_x и $-P_x$, то $-P_x$ уравновешивает осмотическое давление, и остается только сила P_x, численно равная осмотическому давлению, как единственная причина движения. Тем самым упомянутая трудность устраняется. Это рассуждение подробнее изложено в нашей ранее опубликованной статье [6].

§ 5. Определение размеров молекул при помощи полученных соотношений

В § 3 нами было найдено:

$$\frac{k^*}{k} = 1 + 2\ 5\varphi = 1 + 2{,}5n \cdot \frac{4}{3}\pi P^3,$$

где n — число растворенных молекул в единице объема и P — эффективный гидродинамический радиус молекулы. Принимая во внимание, что

$$\frac{n}{N} = \frac{\rho}{m},$$

где ρ означает массу растворенного вещества в единице объема и m — его молекулярный вес, мы получаем:

$$NP^3 = \frac{3}{10\pi}\frac{m}{\rho}\left(\frac{k^*}{k} - 1\right).$$

С другой стороны, в § 4 мы нашли:

$$NP = \frac{RT}{6\pi k} \cdot \frac{1}{D}.$$

Эти два уравнения дают нам возможность вычислить отдельно величины P и N, из которых N не должна зависеть ни от природы растворенного вещества и растворителя, ни от температуры, если только наша теория соответствует действительности.

---

[6] A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 549. (Статья 8).

Произведем вычисление для водного раствора сахара. Согласно приведенным выше данным о внутреннем трении, имеем прежде всего при 20° С:

$$NP^3 = 80.$$

По данным Грэхэма (обработанным Стефаном), коэффициент диффузии сахара в воде при 9,5° С равен 0,384, если за единицу времени выбрать день. Вязкость воды при 9,5° С равна 0,0135. Подставим эти данные в нашу формулу для коэффициента диффузии, хотя они были получены для 10-процентных растворов, а при такой высокой концентрации наша формула может оказаться не вполне точной. Мы получим:

$$NP = 2{,}08 \cdot 10^{16}.$$

Из найденных значений для NP^3 и NP следует, если пренебречь разницей в значениях P при 9,5° С и 20° С,

$$P = 6{,}2 \cdot 10^{-8}\ \textit{см},$$

$$N = 3{,}3 \cdot 10^{23}.$$

Найденное значение для N по порядку величины удовлетворительно совпадает со значениями для этой величины, полученными другими методами.

Берн, 30 апреля 1905 г.

Дополнение

В новом издании физико-химических таблиц Ландольта и Бёрнштейна помещены данные, которые можно широко использовать для вычисления величины молекул сахара и числа молекул в одной грамм-молекуле N.

Товерт (см. Таблицы, стр. 372) нашел для коэффициента диффузии сахара в воде при температуре 18,5° С и концентрации 0,005 *моль/л* значение 0,33 *см²/день*. Пользуясь результатами наблюдений Хоскинга (см. Таблицы, стр. 81), можно далее найти путем интерполяции, что в разбавленном растворе сахара увеличение содержания сахара на 1% при 18,5° С соответствует увеличению коэффициента вязкости на 0,00025.

Положив в основу эти данные, найдем

$$P = 0{,}49 \cdot 10^{-6}\ \textit{мм}$$

и

$$N = 6{,}56 \cdot 10^{23}.$$

Берн, январь 1906 г.

Эта работа — первая по теории броуновского движения — является диссертацией Эйнштейна на соискание степени доктора философии. Она была представлена (профессорами А. Клейнером и Г. Букхардтом) на естественно-математическую секцию высшего философского факультета Цюрихского университета. В ней получена связь между подвижностью и коэффициентом диффузии (соотношение Эйнштейна). Заметим, что сам термин «подвижность» появится позже, в статье 9.

Диссертация была потом перепечатана в «Annalen der Physik», где было добавлено Дополнение. Через несколько лет, в связи с опытами Перрена по измерению вязкости суспензий, расчеты были проверены Л. Хопфом (по просьбе Эйнштейна), который обнаружил ошибку. В связи с этим в январе 1911 г. Эйнштейн опубликовал заметку: «Исправления к моей работе ,,Новое определение размеров молекул''» (*Berichtigung zu meiner Arbeit*: «*Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*», Ann. Phys., 1911, 34, 591, 592), в которой привел исправленные формулы (в настоящем издании эти исправления учтены). Исправления касались формулы (7) § 1 и выражения для k^* в конце § 2 (в первоначальном тексте коэффициент при φ был равен 1), а также нескольких численных значений констант.

Исправления еще раз отмечены в заметке: «Замечания к статье В. Р. Гесса ,,К теории вязкости гетерогенной системы''» (*Bemerkung zu der Abhandlung von W. R. Gess* «*Beitrag zur Theorie der Viskosität heterogener Systeme*», Kolloid. Zs., 1920, 27, 137). Работа была включена в томик серии классиков, посвященный Оствальду и вышедший в 1922 г. (Untersuchungen über der Theorie der Brownschen Bewegung, Ostwald klassiken, № 199). Имеется английское и американское издания 1926 г. Последнее издание вышло в 1955 г. (Dover Publ, N. Y.). В сборник вошло пять работ (статьи 6, 8, 9, 14 и 15). Все они вошли также и в сборник «Броуновское движение».

7

ОБ ОДНОЙ ЭВРИСТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ ЗРЕНИЯ, КАСАЮЩЕЙСЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ СВЕТА *

Между теоретическими представлениями физиков о газах или других весомых телах и максвелловской теорией электромагнитных процессов в так называемом пустом пространстве существует глубокое формальное различие. Состояние любого тела мы считаем полностью определенным, если известны координаты и скорости хотя и очень большого, но все же конечного числа атомов и электронов; напротив, для определения электромагнитного состояния пространства мы используем непрерывные функции в этом пространстве, так что для полного описания электромагнитного состояния пространства недостаточно конечного числа величин. Согласно теории Максвелла, во всех электромагнитных, а значит и световых, явлениях энергию следует считать величиной, непрерывно распределенной в пространстве, тогда как энергия весомого тела, по современным физическим представлениям, складывается из энергий атомов и электронов. Энергия весомого тела не может быть раздроблена на сколь угодно большое число произвольно малых частей, тогда как энергия пучка света, испущенного точечным источником, по максвелловской (или вообще по любой волновой) теории света, непрерывно распределяется по все возрастающему объему.

Волновая теория света, оперирующая с непрерывными функциями точки, прекрасно оправдывается при описании чисто оптических явлений и, вероятно, едва ли будет заменена какой-либо иной теорией. Но все же не следует забывать, что оптические наблюдения относятся не к мгновенным, а к средним по времени величинам. Поэтому, несмотря на полное подтверждение экспериментом теории дифракции, отражения, преломления, дис-

* *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt.* Ann. Phys., 1905, 17, 132—148.

персии и т. д., может оказаться, что теория света, оперирующая непрерывными пространственными функциями, приведет к противоречию с опытом, когда ее будут применять к явлениям возникновения и превращения света.

Я и в самом деле думаю, что опыты, касающиеся «излучения черного тела», фотолюминесценции, возникновения катодных лучей при освещении ультрафиолетовыми лучами и других групп явлений, связанных с возникновением и превращением света, лучше объясняются предположением, что энергия света распределяется по пространству дискретно. Согласно этому сделанному здесь предположению, энергия пучка света, вышедшего из некоторой точки, не распределяется непрерывно во все возрастающем объеме, а складывается из конечного числа локализованных в пространстве неделимых квантов энергии, поглощаемых или возникающих только целиком.

Ниже я излагаю ход мыслей и факты, натолкнувшие меня на этот путь, в надежде, что предлагаемая здесь точка зрения, возможно, принесет пользу и другим исследователям в их изысканиях.

§ 1. Об одной трудности в теории «излучения черного тела»

Оставаясь сначала на позициях теории Максвелла и теории электронов, рассмотрим следующий случай. Предположим, что в объеме, ограниченном идеально отражающими стенками, находится некоторое количество молекул газа и электронов, движущихся свободно, но взаимодействующих посредством консервативных сил при достаточном сближении, т. е. испытывающих взаимные столкновения подобно молекулам в кинетической теории газов [1]. Предположим далее, что некоторое число электронов удерживается в далеко отстоящих друг от друга точках пространства силами, направленными к этим точкам и пропорциональными отклонению от них. Между этими электронами и свободными молекулами и электронами, когда последние будут достаточно сближаться с ними, тоже должны действовать консервативные силы. Назовем эти удерживаемые в некоторых точках пространства электроны «резонаторами»; они излучают электромагнитные волны определенной длины волны и поглощают их.

Согласно современным воззрениям на возникновение света, излучение в рассматриваемом пространстве, найденное при применении теории

[1] Это равнозначно предположению, что средние кинетические энергии молекул газа и электронов в тепловом равновесии равны. Как известно, на основе этого предположения Друде теоретически вывел соотношение между теплопроводностью и электропроводностью металлов.

Максвелла к случаю динамического равновесия, должно быть тождественным «излучению черного тела» — по крайней мере если мы считаем, что существуют резонаторы для всех рассматриваемых частот.

Отвлечемся на время от испускаемого и поглощаемого резонаторами излучения и поставим вопрос об условии, налагаемом на взаимодействия (или столкновения) молекул и электронов в динамическом равновесии. Кинетическая теория газов дает для этого случая условие: средняя кинетическая энергия электрона-резонатора должна равняться средней кинетической энергии поступательного движения молекулы газа. Разлагая движение электрона-резонатора на три взаимно-перпендикулярных колебательных движения, мы получаем для средней энергии E каждой одномерной колебательной степени свободы выражение

$$\bar{E} = \frac{R}{N} T,$$

где R — универсальная газовая постоянная, N — число «истинных молекул» в грамм-эквиваленте и T — абсолютная температура. Энергия $\bar{E}$ равна 2/3 кинетической энергии свободной молекулы одноатомного газа именно вследствие равенства усредненных по времени значений кинетической и потенциальной энергий резонатора. Если же какой-нибудь процесс — в нашем случае излучение — приведет к тому, что усредненная по времени энергия резонатора окажется большей или меньшей $\bar{E}$, то при столкновениях со свободными молекулами резонатор начнет в среднем отдавать энергию газу или получать ее от газа. Следовательно, в рассмотренном нами случае динамическое равновесие возможно только тогда, когда каждый резонатор обладает средней энергией E.

Проведем теперь аналогичное рассуждение для взаимодействия резонаторов с находящимся в пространстве излучением. Для этого случая Планк [2] вывел условие динамического равновесия, предполагая, что излучение можно рассматривать как наиболее хаотический процесс [3].

[2] M. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 99.

[3] Это предположение можно сформулировать следующим образом. Разложим z-компоненту напряженности электрического поля (z) в произвольной точке данного объема в промежутке времени от $t = 0$ до $t = T$ (где T — время, очень большое по сравнению со всеми рассматриваемыми периодами колебаний) в ряд Фурье:

$$z = \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} A_\nu \sin\left(2\pi\nu \frac{t}{T} + \alpha_\nu\right),$$

причем $A_\nu \geqslant 0$ и $0 \leqslant \alpha_\nu \leqslant 2\pi$. Если подобное разложение будем производить в той же точке пространства как угодно часто при взятых наугад начальных моментах времени, то для величин A_ν и α_ν будут получаться разные наборы зна-

Он получил:

$$\overline{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2}\rho_\nu.$$

Здесь $\overline{E}_\nu$ означает среднюю энергию резонатора с собственной частотой ν (на каждую колебательную степень свободы), L — скорость света, ν — частоту и $\rho_\nu d\nu$ — объемную плотность энергии той части излучения, частóты колебаний которой расположены в интервале от ν до $\nu + d\nu$.

Если энергия излучения с частотой ν в целом не может ни уменьшаться, ни увеличиваться монотонно, то должно выполняться условие

$$\frac{R}{N}T = \overline{E} = \overline{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2}\rho_\nu,$$

$$\rho_\nu = \frac{R}{N}\frac{8\pi\nu^2}{L^3}T.$$

Это соотношение, найденное как условие динамического равновесия, не только противоречит опыту, но и утверждает, что в нашей картине не может быть и речи о каком-либо однозначном распределении энергии между эфиром и веществом. В самом деле, чем шире выбирается интервал частот колебаний, тем больше возрастает энергия излучения в пространстве, и в пределе мы получаем

$$\int\limits_0^\infty \rho_\nu d\nu = \frac{R}{N}\frac{8\pi}{L^3}\,T\int\limits_0^\infty \nu^2 d\nu = \infty.$$

§ 2. О планковском определении элементарных квантов

Теперь мы покажем, что определение элементарных квантов, данное Планком, является до известной степени независимым от созданной им теории «излучения черного тела».

....

чений. Тогда для частот повторения разных комбинаций значений величин A_ν и α_ν будут существовать (статистические) вероятности dW вида:

$$dW = f(A_1, A_2, \ldots, \alpha_1, \alpha_2, \ldots)\, dA_1 dA_2 \ldots d\alpha_1 d\alpha_2 \ldots$$

Излучение будет наиболее хаотическим из всех возможных в том случае, если

$$f(A_1, A_2, \ldots, \alpha_1, \alpha_2, \ldots) = F_1(A_1)\, F_2(A_2) \ldots f_1(\alpha_1)\, f_2(\alpha_2) \ldots,$$

т. е. если вероятность заданного значения одной из величин A или α не зависит от значений, которые принимают остальные величины A или α. Чем лучше выполняется условие, что каждая пара величин A_ν и α_ν зависит от процессов излучения и поглощения *некоторой особой* группой резонаторов, с тем большим основанием, следовательно, можно считать излучение в нашем случае «наиболее хаотическим из всех возможных».

Формула Планка [4] для ρ_ν, согласующаяся со всеми проведенными до сих пор экспериментами, гласит

$$\rho_\nu = \frac{\alpha\nu^3}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

где

$$\alpha = 6{,}10\cdot 10^{-56},$$

$$\beta = 4{,}866\cdot 10^{-11}.$$

Для больших значений T/ν, т. е. для больших длин волн и больших плотностей излучения, эта формула переходит в пределе в следующую:

$$\rho_\nu = \frac{\alpha}{\beta}\nu^2 T.$$

Легко видеть, что эта формула совпадает с формулой, выведенной в § 1 из теории Максвелла и электронной теории. Приравнивая коэффициенты этих двух формул, получим

$$\frac{R}{N}\frac{8\pi}{L^3} = \frac{\alpha}{\beta}$$

или

$$N = \frac{\beta}{\alpha}\frac{8\pi R}{L^3} = 6{,}17\cdot 10^{23}.$$

Таким образом, атом водорода весит $1/N$ грамм $= 1{,}62\cdot 10^{-24}$ *г*. Это есть в точности то же значение, которое получил Планк, и оно удовлетворительно совпадает с другими значениями этой величины, найденными иными способами.

Мы приходим поэтому к заключению: чем больше плотность энергии и длина волны излучения, тем лучше оправдываются наши теоретические предпосылки; однако для малых длин волн и малых плотностей излучения они оказываются совершенно непригодными.

В дальнейшем «излучение черного тела» будет рассматриваться в связи с опытом, а не на основе каких-либо представлений о возникновении и распространении излучения.

§ 3. Об энтропии излучения

Последующее рассмотрение содержится в знаменитой работе В. Вина и приводится здесь только в целях полноты изложения.

Представим себе излучение, занимающее объем v. Предположим, что наблюдаемые свойства этого излучения полностью определены, если

[4] M. Planck. Ann. Phys., 1901, 4, 561.

задана плотность излучения $\rho(\nu)$ для всех частот[5]. Поскольку разные частоты в излучении можно считать взаимно отделяемыми без совершения работы и без подвода тепла, то энтропию излучения можно выразить формулой:

$$S = v \int_0^\infty \varphi(\rho, \nu)\, d\nu,$$

где φ — функция двух переменных ρ и ν. Функцию φ можно свести к функции только одной переменной, формулируя требование, чтобы при адиабатическом сжатии излучения между зеркальными стенками энтропия не изменялась. Однако вместо этого мы посмотрим сразу, каким образом функцию φ можно вывести из закона излучения черного тела.

Для «излучения черного тела» ρ есть такая функция ν, что энтропия при заданной энергии максимальна, т. е. что

$$\delta \int_0^\infty \varphi(\rho, \nu)\, d\nu = 0,$$

если

$$\delta \int_0^\infty \rho d\nu = 0.$$

Отсюда следует, что при любом выборе функции от ν для $\delta\rho$ выполняется равенство

$$\int_0^\infty \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} - \lambda\right) \delta\rho d\nu = 0,$$

причем λ не зависит от ν. Таким образом, для излучения черного тела $\partial\varphi/\partial\rho$ не зависит от ν.

Для прироста на dT температуры излучения черного тела в объеме $v = 1$ выполняется уравнение

$$dS = \int_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{\partial\varphi}{\partial\rho}\, d\rho d\nu,$$

---

[5] Это предположение произвольное. Естественно, мы будем придерживаться этого простейшего предположения до тех пор, пока опыт не вынудит отказаться от него.

или, поскольку $\partial\varphi/\partial\rho$ не зависит от ν,

$$dS = \frac{\partial\varphi}{\partial\rho}\,dE.$$

Так как dE равняется подведенному теплу и процесс является обратимым, то выполняется также равенство

$$dS = \frac{1}{T}\,dE.$$

Из сравнения получаем

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} = \frac{1}{T}\,.$$

Это и есть закон излучения черного тела. Следовательно, по функции φ можно определить закон излучения черного тела и, наоборот, интегрируя этот закон и учитывая, что $\varphi = 0$ при $\rho = 0$, можно получить функцию φ.

§ 4. Предельный закон для энтропии монохроматического излучения при малой плотности излучения

Из опытов, которые сделаны до настоящего времени, следует, что найденный Вином закон «излучения черного тела»

$$\rho = \alpha\nu^3 e^{-\beta\frac{\nu}{T}}$$

точно не выполняется. Однако для больших значений отношения ν/T этот закон подтверждается экспериментом очень хорошо. Эту формулу мы все же положим в основу наших вычислений, имея, однако, в виду, что наши результаты будут справедливыми только в известных пределах.

Из этой формулы сначала получаем

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\beta\nu}\ln\frac{\rho}{\alpha\nu^3}$$

и далее, используя соотношение, полученное в предыдущем параграфе,

$$\varphi(\rho,\ \nu) = -\frac{\rho}{\beta\nu}\left(\ln\frac{\rho}{\alpha\nu^3} - 1\right).$$

Предположим теперь, что задано излучение с энергией E, частоты которого расположены в интервале от ν до $\nu + d\nu$. Пусть это излучение зани-

мает объем v. Энтропия этого излучения есть

$$S = v\varphi(\rho, \nu)\,d\nu = -\frac{E}{\beta\nu}\left(\ln\frac{E}{v\alpha\nu^3 d\nu} - 1\right).$$

Ограничиваясь исследованием зависимости энтропии от объема, занимаемого излучением, и обозначая через S_0 энтропию излучения, занимающего объем v_0, мы получаем

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta\nu}\ln\left(\frac{v}{v_0}\right).$$

Это равенство показывает, что энтропия монохроматического излучения достаточно малой плотности зависит от объема так же, как энтропия идеального газа или разбавленного раствора. Это уравнение далее будет интерпретироваться на основе введенного в физику Больцманом принципа, согласно которому энтропия некоторой системы есть определенная функция вероятности состояния этой системы.

§ 5. Исследование зависимости энтропии газов и разбавленных растворов от объема в молекулярной теории

При вычислении энтропии методами молекулярной теории слово «вероятность» часто употребляется в смысле, не совпадающем с определением, даваемом ему в теории вероятности. Особенно часто предполагается «случай равной вероятности» там, где с теоретической стороны задача является достаточно определенной, чтобы не вводить гипотез и рассуждать по дедукции. В специальной работе я покажу, что при рассмотрении тепловых процессов вполне достаточно исходить из так называемой «статистической вероятности», и надеюсь тем самым устранить логическую трудность, еще стоящую на пути применения принципа Больцмана [6]. Здесь же будет приведена только общая формулировка этого принципа с применением его к весьма частным случаям.

Если имеет смысл говорить о вероятности некоторого состояния системы и если, кроме того, всякое приращение энтропии можно понимать как переход к более вероятному состоянию, то энтропия S_1 системы будет функцией вероятности W_1 мгновенного состояния этой системы. Следовательно, для двух невзаимодействующих друг с другом систем

....

[6] Ср. статью 17.— *Прим. ред.*

можно положить

$$S_1 = \varphi_1(W_1),$$

$$S_2 = \varphi_2(W_2).$$

Рассматривая эти две системы как одну единую систему с энтропией S и вероятностью W, мы должны заключить, что

$$S = S_1 + S_2 = \varphi(W)$$

и

$$W = W_1 \cdot W_2.$$

Последнее условие отражает тот факт, что состояния обеих систем взаимно независимы.

Из этих соотношений следует

$$\varphi(W_1 \cdot W_2) = \varphi_1(W_1) + \varphi_2(W_2)$$

и, наконец,

$$\varphi_1(W_1) = C \ln W_1 + \text{const},$$

$$\varphi_2(W_2) = C \ln W_2 + \text{const},$$

$$\varphi(W) = C \ln W + \text{const}.$$

Таким образом величина C является универсальной постоянной; как следует из кинетической теории газов, ее значение равно R/N, причем постоянные R и N имеют смысл, указанный выше. Обозначая через S_0 энтропию известного начального состояния рассматриваемой системы и через W — относительную вероятность состояния с энтропией S, мы получаем в общем случае

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln W.$$

Рассмотрим сначала следующий частный случай. Предположим, что в объеме v_0 содержится некоторое число (n) движущихся частиц (например, молекул). Кроме них в пространстве может находиться сколь угодно много каких-либо других движущихся частиц. О законе, по которому движутся в пространстве рассматриваемые частицы, не делается никаких предположений, за исключением того, что по отношению к этому движению все части пространства (и направления) равноправны. Предположим, что число рассматриваемых (упомянутых первыми) движущихся частиц так мало, что взаимодействием этих частиц друг с другом можно пренебречь.

Рассматриваемой системе, которая может представлять собой, например, идеальный газ или разбавленный раствор, соответствует определенное

значение энтропии S_0. Представим себе, что в некоторую часть v объема v_0 собрались все n движущихся частиц, причем в системе не произошло никаких других изменений. Этому состоянию соответствует, очевидно, другое значение энтропии (S), и мы будем искать разность значе энийнтропии с помощью принципа Больцмана.

Мы спрашиваем: какова вероятность последнего состояния по отношению к первоначальному? Или: какова вероятность того, что в случайно выбранный момент времени все n точек, движущихся взаимно независимо в заданном объеме v_0, окажутся (случайно) в объеме v?

Очевидно, для этой вероятности, являющейся «статистической вероятностью», получается значение

$$W = \left(\frac{v}{v_0}\right)^n;$$

отсюда, в соответствии с принципом Больцмана, получается

$$S - S_0 = R\,\frac{n}{N}\ln\frac{v}{v_0}.$$

Примечательно, что для вывода этого соотношения, из которого легко получается термодинамическим путем закон Бойля — Гей-Люссака и аналогичный закон осмотического давления [7], не требуется делать никаких предположений о законе движения молекул.

§ 6. Интерпретация выражения для зависимости энтропии монохроматического излучения от объема, полученной на основе принципа Больцмана

В § 4 мы нашли для зависимости энтропии монохроматического излучения от объема следующее выражение:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta\nu}\ln\frac{v}{v_0}.$$

---

[7] Если E — энергия системы, то получаем

$$-d(E - TS) = p\,dv = T\,dS = \frac{Rn}{N}\frac{dv}{v};$$

следовательно,

$$pv = R\,\frac{n}{N}\,T.$$

Переписывая это выражение в виде

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln\left[\left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{N}{R}\frac{E}{\beta\nu}}\right]$$

и сравнивая его с общей формулой, выражающей принцип Больцмана:

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln W,$$

мы приходим к следующему выводу:

Если монохроматическое излучение с частотой ν и энергией E заключено в объеме v_0 (ограниченном зеркальными стенками), то вероятность того, что в любой заданный момент времени вся энергия излучения будет находиться в части v объема v_0, дается выражением

$$W = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{N}{R}\frac{E}{\beta\nu}}.$$

Отсюда мы заключаем далее.

Монохроматическое излучение малой плотности (в пределах области применимости закона излучения Вина) в смысле теории теплоты ведет себя так, как будто оно состоит из независимых друг от друга квантов энергии величиной $R\beta\nu/N$.

Сравним еще для одинаковых температур среднюю энергию квантов энергии «излучения черного тела» и среднюю кинетическую энергию движения центра тяжести молекулы. Последняя равна $\frac{3}{2}$ $(R/N)T$, тогда как для средней величины кванта энергии в соответствии с формулой Вина получаем

$$\frac{\int\limits_0^\infty \alpha\nu^3 e^{-\frac{\beta\nu}{T}} d\nu}{\int\limits_0^\infty \frac{N}{R\beta\nu}\, \alpha\nu^3 e^{-\frac{\beta\nu}{T}} d\nu} = 3\frac{R}{N}T.$$

Но если монохроматическое излучение (достаточно малой плотности) в смысле зависимости энтропии от объема ведет себя как дискретная среда, состоящая из квантов энергии величиной $R\beta\nu/N$, то напрашивается вопрос, не являются ли и законы возникновения и превращения света такими, как будто свет состоит из подобных же квантов энергии. Этим вопросом мы займемся далее.

§ 7. О правиле Стокса

Пусть монохроматический свет превращается в процессе фотолюминесценции в свет другой частоты; в согласии с только что полученным результатом предположим, что как поглощаемый, так и возбуждаемый свет состоит из квантов энергии величиной $(R/N)\,\beta\nu$, где ν — соответствующая частота. Тогда процесс превращения можно истолковать следующим образом. Каждый возникший квант энергии с частотой ν_1 поглощается и — по крайней мере при достаточно малой плотности распределения квантов энергии — в свою очередь, является причиной появления светового кванта частотой ν_2. Возможно, что при поглощении светового кванта одновременно будут возникать и световые кванты с частотами ν_3, ν_4 и т. д., а также энергия другого вида (например, тепло). При этом безразлично, через какие промежуточные процессы осуществляется этот конечный результат. Если люминесцирующее вещество не является стационарным источником энергии, то энергия возникающего кванта в соответствии с законом сохранения энергии не может быть больше энергии поглощенного светового кванта; таким образом, должно выполняться соотношение

$$\frac{R}{N}\beta\nu_2 \leqslant \frac{R}{N}\beta\nu_1, \qquad \text{или} \qquad \nu_2 \leqslant \nu_1.$$

Это и есть известное правило Стокса.

Особо следует подчеркнуть, что, по нашему мнению, при слабом освещении количество возбуждаемого света при прочих равных условиях должно быть пропорциональным интенсивности возбуждающего света, так как каждый возбуждающий квант энергии будет вызывать один из элементарных процессов, перечисленных выше, независимо от действия других возбуждающих квантов. В частности, для интенсивности возбуждающего света нельзя указать нижней границы, за которой свет не мог бы вызывать люминесценцию.

В соответствии с изложенными здесь представлениями отклонения от правила Стокса возможны в следующих случаях:

1. Когда число квантов в единице объема, одновременно участвующих в процессе, так велико, что один квант возбуждаемого света может получить свою энергию от многих возбуждающих квантов.

2. Когда возбуждающий (или возбуждаемый) свет обладает энергетическими характеристиками, отличными от характеристик «излучения черного тела» в области применимости закона Вина, т. е., например, когда возбуждающий свет испускается телом такой высокой температуры, что для рассматриваемой длины волны закон Вина уже не выполняется.

Последняя возможность заслуживает особого внимания. Согласно развиваемым здесь представлениям, не исключено, что «невиновское» из-

лучение даже при малой интенсивности обладает иными энергетическими свойствами, чем «излучение черного тела» в области применимости закона Вина.

§ 8. О возбуждении катодных лучей при освещении твердых тел

Обычное представление о том, что энергия света распределяется в облучаемом пространстве непрерывно, при попытке объяснить фотоэлектрические явления сталкивается с особенно большими трудностями, изложение которых можно найти в известной работе Ленарда [8].

Представление о том, что возбуждающий свет состоит из квантов с энергией $(R/N)\,\beta\nu$, позволяет объяснить возникновение катодных лучей следующим образом. В поверхностный слой тела проникают кванты, и энергия их по крайней мере частично превращается в кинетическую энергию электронов. Простейшим будет случай, когда один световой квант отдает всю свою энергию одному электрону; мы будем предполагать, что это и происходит в действительности. Однако нельзя исключить и того, что электроны воспринимают энергию световых квантов лишь частично. Электрон внутри тела, обладающий кинетической энергией, в случае попадания на поверхность лишается части своей кинетической энергии. Кроме того, мы предполагаем, что каждый электрон, покидая тело, должен совершить некоторую работу P (характерную для данного тела). С наибольшей нормальной составляющей скорости будут покидать тело те электроны, которые возбуждены у самой поверхности и получили только нормальную компоненту скорости. Кинетическая энергия этих электронов равна

$$\frac{R}{N}\beta\nu - P.$$

Если тело заряжено до положительного потенциала Π и окружено проводниками, находящимися при нулевом потенциале, и потенциал Π таков, что он препятствует потере заряда телом, то должно выполняться условие:

$$\Pi\varepsilon = \frac{R}{N}\beta\nu - P,$$

где ε — заряд электрона, или

$$\Pi E = R\beta\nu - P',$$

причем E означает заряд грамм-эквивалента однозарядных ионов и P' — потенциал этого количества отрицательного электричества относительно тела [9].

---

[8] P. Lenard. Ann. Phys., 1902, 8, 169 и 170.

[9] Если предположить, что отдельный электрон должен отрываться светом от нейтральной молекулы с затратой некоторой работы, то выведенное соотношение не изменится; в этом случае необходимо только рассматривать P' как сумму двух слагаемых.

6. *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt;*
von A. Einstein.

Zwischen den theoretischen Vorstellungen, welche sich die Physiker über die Gase und andere ponderable Körper gebildet haben, und der Maxwellschen Theorie der elektromagnetischen Prozesse im sogenannten leeren Raume besteht ein tiefgreifender formaler Unterschied. Während wir uns nämlich den Zustand eines Körpers durch die Lagen und Geschwindigkeiten einer zwar sehr großen, jedoch endlichen Anzahl von Atomen und Elektronen für vollkommen bestimmt ansehen, bedienen wir uns zur Bestimmung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes kontinuierlicher räumlicher Funktionen, so daß also eine endliche Anzahl von Größen nicht als genügend anzusehen ist zur vollständigen Festlegung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes. Nach der Maxwellschen Theorie ist bei allen rein elektromagnetischen Erscheinungen, also auch beim Licht, die Energie als kontinuierliche Raumfunktion aufzufassen, während die Energie eines ponderabeln Körpers nach der gegenwärtigen Auffassung der Physiker als eine über die Atome und Elektronen erstreckte Summe darzustellen ist. Die Energie eines ponderabeln Körpers kann nicht in beliebig viele, beliebig kleine Teile zerfallen, während sich die Energie eines von einer punktförmigen Lichtquelle ausgesandten Lichtstrahles nach der Maxwellschen Theorie (oder allgemeiner nach jeder Undulationstheorie) des Lichtes auf ein stets wachsendes Volumen sich kontinuierlich verteilt.

Die mit kontinuierlichen Raumfunktionen operierende Undulationstheorie des Lichtes hat sich zur Darstellung der rein optischen Phänomene vortrefflich bewährt und wird wohl nie durch eine andere Theorie ersetzt werden. Es ist jedoch im Auge zu behalten, daß sich die optischen Beobachtungen auf zeitliche Mittelwerte, nicht aber auf Momentanwerte beziehen, und es ist trotz der vollständigen Bestätigung der Theorie der Beugung, Reflexion, Brechung, Dispersion etc. durch das

Первая страница статьи А. Эйнштейна «Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света»

Положим $E = 9{,}6 \cdot 10^3$, тогда $\Pi \cdot 10^{-8}$ будет значением потенциала в вольтах, который тело принимает при облучении в вакууме.

Чтобы увидеть, согласуется ли с опытом по порядку величины выведенное соотношение, мы положим $P' = 0$, $\nu = 1{,}03 \cdot 10^{15}$ (что соответствует ультрафиолетовой границе солнечного спектра) и $\beta = 4{,}866 \cdot 10^{-11}$. Тогда получаем $\Pi \cdot 10^{-8} = 4{,}3$ вольта, что по порядку величины согласуется с результатами Ленарда [10].

Если выведенная формула правильна, то Π как функция частоты возбуждающего света, изображается в декартовых координатах в виде прямой, наклон которой не зависит от природы исследуемого вещества.

Насколько мне известно, наше представление о фотоэлектрических процессах не противоречит наблюдениям Ленарда. Если каждый квант возбуждающего света отдает свою энергию электронам независимо от всех прочих квантов, то распределение электронов по скоростям, т. е. свойство возникших катодных лучей, не должно зависеть от интенсивности возбуждающего света; с другой стороны, количество электронов, покидающих тело, при прочих равных условиях должно быть пропорционально интенсивности возбуждающего света [11].

О предполагаемой области применимости упомянутых выше закономерностей можно было бы сделать такие же замечания, какие были высказаны по поводу предполагаемых отклонений от правила Стокса.

Выше мы предполагали, что энергия по крайней мере некоторой части квантов возбуждающего света полностью передается одному единственному для каждого кванта электрону. Отказываясь от этого напрашивающегося предположения, мы получаем вместо выведенного ранее уравнения следующее соотношение:

$$\Pi E + P' \leqslant R\beta\nu.$$

Для катодной люминесценции, представляющей собой процесс, обратный рассмотренному, аналогичным образом получим

$$\Pi E + P' \geqslant R\beta\nu.$$

Для веществ, исследованных Ленардом, произведение ΠE всегда было значительно больше $R\beta\nu$, так что пороговое напряжение ускорения катодных лучей, необходимое для получения видимого света, достигало в одних случаях сотен, в других — тысяч вольт [12]. Поэтому следует предполагать, что кинетическая энергия одного электрона расходовалась на рождение большого числа световых квантов.

....

[10] P. Lenard. Ann. Phys., 1902, 8, 165 и 184, табл. 1, фиг. 2.
[11] P. Lenard. Ann. Phys., 1902, 8, 150 и 166—168
[12] P. Lenard. Ann. Phys., 1903, 12, 469.

§ 9. Об ионизации газов ультрафиолетовым светом

Мы будем предполагать, что при ионизации газа ультрафиолетовым светом каждый поглощенный квант вызывает ионизацию одной молекулы газа. Отсюда сразу следует, что энергия ионизации (т. е. энергия, теоретически необходимая для ионизации) молекулы не может быть больше, чем энергия поглощенного ионизирующего кванта. Обозначая через J (теоретическую) энергию ионизации на грамм-эквивалент, мы должны, таким образом, иметь

$$R\beta\nu \geqslant J.$$

По измерениям же Ленарда наибольшая ионизирующая длина волны для воздуха составляет около $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ *см*; следовательно,

$$R\beta\nu = 6{,}4 \cdot 10^{12}\ \text{эрг} \geqslant J.$$

Верхнюю границу для энергии ионизации можно определить также из измерений ионизационных потенциалов в разреженных газах. Согласно И. Штарку [13], наименьший измеренный потенциал ионизации (на платиновых анодах) для воздуха составляет около 10 *в* [14]. Таким образом, для J получается верхняя граница $9{,}6 \cdot 10^{12}$, что почти равно найденному выше значению. Есть и другое следствие, проверка которого на опыте представляется мне чрезвычайно важной. Если ионизируется каждая молекула, поглотившая световой квант, то между количеством поглощенного света L и числом j ионизированных при этом грамм-молекул должно существовать соотношение

$$j = \frac{L}{R\beta\nu}.$$

Если наше представление соответствует действительности, это соотношение должно выполняться для каждого газа, в котором не происходит заметного поглощения (для заданной частоты), не сопровождаемого ионизацией.

Берн, 17 марта 1905 г.

Поступила 18 марта 1905 г.

Эта работа послужила началом квантовой теории излучения. В ней сформулирован закон Эйнштейна для фотоэффекта. Она была перепечатана в American Journal of Physics (1965, 33, 367) к 60-летию ее первой публикации.

....

[13] J. Stark. Die Elektrizität in Gasen. Leipzig, 1902, S. 57.

[14] Внутри газа потенциал ионизации для отрицательных ионов по меньшей мере в пять раз выше.

8

О ДВИЖЕНИИ ВЗВЕШЕННЫХ В ПОКОЯЩЕЙСЯ ЖИДКОСТИ ЧАСТИЦ, ТРЕБУЕМОМ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИЕЙ ТЕПЛОТЫ *

В этой работе будет показано, что согласно молекулярно-кинетической теории теплоты взвешенные в жидкости тела микроскопических размеров вследствие молекулярного теплового движения должны совершать движения такой величины, что легко могут быть обнаружены под микроскопом. Возможно, что рассматриваемые движения тождественны с так называемым броуновским молекулярным движением; однако доступные мне данные относительно последнего настолько не точны, что я не мог составить об этом определенного мнения.

Если рассматриваемое движение вместе с ожидаемыми закономерностями действительно будет наблюдаться, то классическая термодинамика не может считаться вполне справедливой уже для микроскопически различимых областей, и тогда возможно точное определение истинных атомных размеров. Если же, наоборот, предсказание этого движения не оправдается, то это будет веским аргументом против молекулярно-кинетического представления о теплоте.

§ 1. Об осмотическом давлении, приписываемом взвешенным частицам

Пусть в некоторой части V^* всего объема V жидкости растворено z грамм-молекул какого-нибудь неэлектролитического вещества. Если объем V^* отделен от чистого растворителя перегородкой, проницаемой для растворителя, но непроницаемой для растворенного вещества, то на эту

* *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen.* Ann. Phys., 1905, 17, 549—560. (Перевод помещен в сборнике «Броуновское движение». Л., 1936.— *Ред.*)

перегородку будет действовать так называемое осмотическое давление, которое при достаточно большом значении V^*/z удовлетворяет уравнению

$$pV^* = RTz.$$

Если же вместо растворенного вещества в объеме V^* жидкости находятся малые взвешенные тела, которые точно так же не могут проникать через проницаемую для растворителя перегородку, то по классической термодинамике — по крайней мере, пренебрегая неинтересующей нас здесь силой тяжести,— нельзя ожидать, что на перегородку будет действовать сила; ибо, согласно обычным представлениям, «свободная энергия» системы зависит не от положения перегородки и взвешенных тел, а только от общей массы и природы взвешенного вещества, жидкости и перегородки, а также от давления и температуры. При вычислении свободной энергии необходимо, конечно, еще принять во внимание энергию и энтропию разграничивающих поверхностей (капиллярные силы); об этом мы, однако, можем не говорить, так как при рассматриваемых изменениях положения перегородки и взвешенных тел величина и свойства соприкасающихся поверхностей измениться не могут.

Однако с точки зрения молекулярно-кинетической теории теплоты мы придем к другому представлению. Согласно этой теории растворенная молекула отличается от взвешенного тела только по величине, и совершенно не понятно, почему некоторому количеству взвешенных тел не должно соответствовать такое же осмотическое давление, какое вызывает то же число растворенных молекул. Необходимо предположить, что вследствие молекулярного движения жидкости взвешенные в ней тела совершают беспорядочные, хотя и очень медленные, движения; при столкновении с перегородкой, отделяющей объем V^*, они будут производить на нее давление точно так же, как растворенные молекулы. Таким образом, если общее число тел, взвешенных в объеме V^*, будет n, т. е. в единице объема $(n/v^*) = \nu$, и если соседние тела достаточно удалены друг от друга, то соответствующее осмотическое давление p будет:

$$p = \frac{RT}{V^*}\frac{n}{N} = \frac{RT}{N}\nu,$$

где N — число молекул в одной грамм-молекуле. В следующем параграфе будет показано, что молекулярно-кинетическая теория теплоты действительно приводит к такому выражению для осмотического давления.

§ 2. Осмотическое давление с точки зрения молекулярно-кинетической теории теплоты[1]

Пусть $p_1, p_2, \ldots, p_l$ означают переменные состояния некоторой физической системы, которые вполне определяют собой мгновенное состояние ее (например, координаты и составляющие скоростей всех атомов системы), и пусть полная система уравнений для этих переменных дана в виде:

$$\frac{\partial p_\nu}{\partial t} = \varphi_\nu (p_1, \ldots, p_l) \ (\nu = 1, 2, \ldots),$$

причем

$$\sum \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial p_\nu} = 0;$$

тогда энтропия системы выражается так:

$$S = \frac{\overline{E}}{T} + 2\varkappa \ln \int e^{-\frac{E}{2\varkappa T}} dp_1 \ldots dp_l.$$

Здесь T — абсолютная температура, $\overline{E}$ — энергия системы, E — энергия, как функция от p_ν. Интеграл распространяется на все комбинации значений p_ν, совместимые с условиями задачи; величина $\varkappa$ связана с упомянутой постоянной N соотношением $2\varkappa N = R$. Для свободной энергии F получим:

$$F = -\frac{R}{N} T \ln \int e^{-\frac{EN}{RT}} dp_1 \ldots dp_l = -\frac{RT}{N} \ln B.$$

Представим себе теперь, что в объеме V заключена жидкость; в некоторой части его V^* могут находиться растворенные молекулы или же взвешенные тела, которые полупроницаемой перегородкой удерживаются в объеме V^*; этим меняются пределы интегрирования в выражениях для S и F. Пусть общий объем растворенных молекул или взвешенных тел будет мал по сравнению с V^*. В смысле упомянутой теории эта система вполне определяется переменными $p_1, \ldots, p_l$.

Если бы даже молекулярная картина была установлена теперь во всех деталях, то и тогда вычисление интеграла B представляло бы такие трудности, что о точном расчете E вряд ли можно было бы думать. Однако

[1] В этом параграфе считаются известными работы автора об основах термодинамики (ср. Ann. Phys., 1902, 9, 417; 1903, 11, 170—статьи 3 и 4). Для понимания дальнейших результатов знание указанных работ, а также этого параграфа, необязательно.

здесь нам нужно только знать, как зависит F от величины объема V^*, в котором заключены все растворенные молекулы или взвешенные тела (которые мы в дальнейшем для краткости будем называть «частицами»).

Обозначим через x_1, y_1, z_1 прямоугольные координаты центра тяжести первой частицы, x_2, y_2, z_2 — второй и т. д., x_n, y_n, z_n — последней частицы и заключим центры тяжести каждой частицы соответственно в бесконечно малые области $dx_1dy_1dz_1$, $dx_2dy_2dz_2, \ldots, dx_ndy_ndz_n$, которые все лежат в объеме V^*. Найдем значение интеграла, входящего в выражение для F, при условии, что центры тяжести всех частиц лежат в указанных областях. Этот интеграл всегда можно привести к виду:

$$dB = dx_1dy_1 \ldots dz_nJ,$$

где J не зависит ни от dx_1, dy_1 и т. д., ни от V^*, т. е. от положения полупроницаемой перегородки. Но J не зависит также от *положения* областей, в которых лежат центры тяжести, и от объема V^*, как это сейчас будет показано. Именно, зададим вторую систему бесконечно малых областей для центров тяжести частиц и обозначим их через $dx'_1dy'_1dz'_1$, $dx'_2dy'_2dz'_2$, $\ldots$, $dx'_ndy'_ndz'_n$. Пусть эти области отличаются от первоначально заданных только своим положением, но не величиной, и по-прежнему заключаются в объеме V^*; тогда аналогично имеем:

$$dB' = dx'_1dy'_1 \ldots dz'_nJ',$$

где

$$dx_1dy_1 \ldots dz_n = dx'_1dy'_1 \ldots dz'_n.$$

Таким образом,

$$\frac{dB}{dB'} = \frac{J}{J'}.$$

Но из молекулярной теории теплоты, изложенной в цитированных работах [2], следует, что отношение dB/B или соответственно dB'/B' равно вероятности того, что в произвольно выбранный момент времени центры тяжести частиц будут находиться в областях $dx_1, \ldots, dz_n$ или соответственно $dx'_1, \ldots, dz'_n$. Если жидкость однородна и движения отдельных частиц в ней независимы друг от друга (с достаточным приближением) и, кроме того, на частицы не действуют никакие силы, то, при одинаковой величине областей, вероятности, соответствующие обеим системам областей, должны быть равны, так что

$$\frac{dB}{B} = \frac{dB'}{B'};$$

---

[2] A. Einstein. Ann. Phys., 1903, 11, 170. (Статья 4).

отсюда, а также из полученного только что уравнения следует:

$$J = J'.$$

Таким образом, доказано, что J не зависит ни от V^*, ни от $x_1, y_1, \ldots, z_n$. Интегрируя, получаем:

$$B = \int J \, dx_1 \ldots dz_n = JV^{*n},$$

откуда

$$F = -\frac{RT}{N}(\ln J + n \ln V^*)$$

и

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{RT}{V^*}\frac{n}{N} = \frac{RT}{N}\nu.$$

Этим рассуждением показано, что существование осмотического давления является следствием молекулярно-кинетической теории теплоты и что согласно этой теории растворенные молекулы и взвешенные в равном количестве тела в сильно разбавленном виде совершенно равноценны для осмотического давления.

§ 3. Теория диффузии малых взвешенных шаров

Пусть взвешенные частицы беспорядочным образом распределены в жидкости. Исследуем состояние динамического равновесия их, предполагая, что на каждую частицу действует сила K, зависящая от координат, но не зависящая от времени. Ради простоты допустим, что эта сила всюду направлена по оси X.

Пусть ν — число взвешенных частиц на единицу объема; тогда в случае термодинамического равновесия ν должно быть такой функцией x, что вариация свободной энергии для произвольного виртуального перемещения δx взвешенного вещества будет равна нулю. Следовательно,

$$\delta F = \delta E - T\delta S = 0.$$

Допустим далее, что жидкость ограничена плоскостями $x = 0$ и $x = l$ и что сечение ее, перпендикулярное к оси X, равно 1. Тогда имеем:

$$\delta E = -\int_0^l K\nu\delta x \, dx$$

и

$$\delta S = \int_0^l R \frac{\nu}{N} \frac{\partial \delta x}{\partial x} dx = -\frac{R}{N} \int_0^l \frac{\partial \nu}{\partial x} \delta x \, dx.$$

Таким образом, искомое условие равновесия будет:

$$-K\nu + \frac{RT}{N} \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0, \qquad (1)$$

или

$$K\nu - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

Последнее уравнение показывает, что сила K уравновешивается силами осмотического давления.

Воспользуемся уравнением (1) для нахождения коэффициента диффузии взвешенного вещества. Мы можем представить рассмотренное состояние динамического равновесия как наложение двух процессов, протекающих в противоположных направлениях, а именно:

1) движения взвешенного вещества под влиянием действующей на каждую отдельную частицу силы K и

2) процесса диффузии, являющегося следствием беспорядочного движения частиц в результате молекулярного теплового движения.

Если взвешенные частицы имеют сферическую форму (с радиусом P) и коэффициент трения жидкости будет k, то скорость, сообщаемая силой K отдельной частице, равна [3]

$$\frac{K}{6\pi k P},$$

и через единицу поперечного сечения в единицу времени пройдет

$$\frac{\nu K}{6\pi k P}$$

частиц.

Обозначим далее через D коэффициент диффузии взвешенного вещества и через μ — массу частицы; тогда вследствие диффузии за единицу времени пройдет

$$-D \frac{\partial(\mu\nu)}{\partial x} \text{ грамм},$$

или

$$-D \frac{\partial \nu}{\partial x}$$

[3] **См., например,** G. K i r c h h o f f. Vorlesungen über theoretische Physik. Mechanik, 26. Vorl., § 4. (Г. К и р х г о ф. Механика. М., 1962.—*Ред.*)

частиц через единицу поперечного сечения. Должно наступить динамическое равновесие; следовательно

$$\frac{\nu K}{6\pi k P} - D\frac{\partial \nu}{\partial x} = 0. \tag{2}$$

Из двух найденных условий (1) и (2) для динамического равновесия можно вычислить коэффициент диффузии. Получаем:

$$D = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi k P}.$$

Таким образом, коэффициент диффузии зависит, кроме универсальной постоянной и абсолютной температуры, еще только от коэффициента трения жидкости и величины взвешенных частиц.

§ 4. О беспорядочном движении взвешенных в жидкости частиц и отношении его к диффузии

Перейдем теперь к более точному исследованию беспорядочного движения, вызываемого молекулярным тепловым движением и являющегося причиной рассмотренного в предыдущем параграфе явления диффузии.

Очевидно, необходимо допустить, что каждая отдельная частица движется независимо от остальных частиц; кроме того, движения одной и той же частицы в разные промежутки времени должны рассматриваться как независимые друг от друга, пока эти промежутки остаются не слишком малыми.

Введем в рассмотрение промежуток времени τ, очень малый по сравнению с наблюдаемыми промежутками времени, но все же настолько большой, что движения частицы в двух следующих друг за другом промежутках могут рассматриваться как независимые друг от друга события.

Пусть теперь в жидкости находится всего n взвешенных частиц. Через промежуток времени τ координаты X отдельных частиц увеличатся на Δ, причем Δ для каждой частицы имеет разное (положительное или отрицательное) значение. Для частоты повторения Δ существует определенный закон; число dn частиц, которые за время τ перемещаются на величину, лежащую между Δ и $\Delta + d\Delta$, может быть выражено следующим уравнением:

$$dn = n\varphi(\Delta)\,d\Delta,$$

причем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta)\,d\Delta = 1,$$

φ отлично от нуля только при очень малых значениях Δ и удовлетворяет условию $\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta)$.

Исследуем теперь, как зависит коэффициент диффузии от φ, причем мы опять ограничимся случаем, когда число частиц ν в единице объема зависит только от x и l.

Пусть $\nu = f(x, t)$ число частиц в единице объема. Вычислим распределение частиц в момент времени $t+\tau$, исходя из распределения в момент t. Определив функцию $\varphi(\Delta)$, легко получим число частиц, которые в момент времени $t + \tau$ находятся между двумя перпендикулярными к оси x плоскостями с абсциссами x и $x + dx$. Получим:

$$f(x, t+\tau)\,dx = dx \cdot \int\limits_{\Delta=-\infty}^{\Delta=+\infty} f(x+\Delta)\,\varphi(\Delta)\,d\Delta.$$

Так как τ очень мало, мы можем написать

$$f(x, t+\tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t}.$$

Разложим далее $f(x+\Delta, t)$ в ряд по степеням Δ:

$$f(x+\Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} + \ldots \text{ до бесконечности.}$$

Это разложение мы можем внести под интеграл, так как для него существенны только очень малые значения Δ. Получаем:

$$f + \frac{\partial f}{\partial t}\tau = f \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta)\,d\Delta + \frac{\partial f}{\partial x} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \Delta\varphi(\Delta)\,d\Delta + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2}\,\varphi(\Delta)\,d\Delta + \ldots.$$

В правой части благодаря равенству $\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta)$ второй, четвертый и т. д. члены обращаются в нуль, в то время как из первого, третьего, пятого и т. д. членов каждый следующий очень мал по сравнению с предыдущим. Принимая во внимание, что

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta)\,d\Delta = 1,$$

и полагая

$$\frac{1}{\tau} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2}\,\varphi(\Delta)\,d\Delta = D,$$

получим из этого уравнения, ограничиваясь только первым и третьим слагаемым в правой части,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \tag{1}$$

Это — известное дифференциальное уравнение диффузии, и D здесь коэффициент диффузии.

С этим разложением связано еще одно важное соображение. До сих пор все частицы мы рассматривали в одной и той же координатной системе. Это, однако, не является необходимым, так как движения отдельных частиц независимы друг от друга. Будем теперь рассматривать движение каждой частицы в ее собственной координатной системе, начало которой совпадает с положением центра тяжести данной частицы в момент $t = 0$, с той только разницей, что теперь $f(x, t)\,dx$ обозначает число частиц, координаты X которых за время от $t = 0$ до $t = t$ *возросли* на величину, лежащую в пределах от x до $x + dx$. В этом случае функция f изменяется также согласно уравнению (1). Далее, очевидно, для $x \gtrless 0$ и $t = 0$ должно быть:

$$f(x, t) = 0$$

и

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t)\,dx = n.$$

Теперь задача, совпадающая с задачей о диффузии из одной точки (в пренебрежении взаимодействием диффундирующих частиц), математически вполне определена; ее решение имеет вид:

$$f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi D}} \frac{e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{\sqrt{x}}.$$

Функция распределения положения за произвольный промежуток времени t такая же, как и функция распределения случайных ошибок, что и можно было ожидать. Важно, однако, как постоянная в показателе связана с коэффициентом диффузии. Пользуясь этим уравнением, мы вычислим перемещение λ_x вдоль оси X, которое в среднем совершает частица, или, выражаясь точнее, корень квадратный из среднего арифметического квадратов перемещений вдоль оси X; получаем:

$$\lambda_x = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{2Dt}.$$

Таким образом, среднее смещение пропорционально корню квадратному из времени. Легко показать, что корень квадратный из среднего значения квадратов *полных смещений* частиц равен $\lambda_x \sqrt{3}$.

§ 5. Формула для среднего смещения взвешенных частиц. Новый метод определения истинной величины атомов

В § 3 мы нашли следующее значение для коэффициента диффузии взвешенного в жидкости вещества, имеющего вид малых шаров радиуса P:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi kP}.$$

Далее, в § 4 нами было получено среднее значение отклонения частиц в направлении оси X за время t:

$$\lambda_x = \sqrt{2Dt}.$$

Исключая D, получим

$$\lambda_x = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi kP}}.$$

Это уравнение показывает, как λ_x должно зависеть от T, k и P.

Вычислим величину перемещения λ_x за 1 *сек*, приняв N, согласно результатам кинетической теории газов, равным $6 \cdot 10^{23}$; в качестве жидкости возьмем воду при 17° C ($k = 1{,}35 \cdot 10^{-2}$); и пусть радиус частицы равен 0,001 *мм*. В результате получим

$$\lambda_x = 8 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 0{,}8 \text{ мк}.$$

Среднее смещение за 1 *мин* равно, следовательно, примерно 6 *мк*.

Наоборот, найденное соотношение может быть применено для определения N. Получим

$$N = \frac{t}{\lambda_x^2} \cdot \frac{RT}{3\pi kP}.$$

Если бы какому-либо исследователю удалось вскоре ответить на поднятые здесь важные для теории теплоты вопросы!

Берн, май 1905 г.

Поступила 11 мая 1905 г.

В этой работе была построена теория броуновского движения. Следующая работа (четвертая в 1905 г.) содержала специальную теорию относительности (см. том I, статья 1).

1906

9

К ТЕОРИИ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ*

Введение

Вскоре после появления моей работы о движении взвешенных в жидкости частиц, требуемом молекулярной теорией теплоты [1], Зидентопф (Йена) сообщил мне, что он, а также другие физики — и прежде всего профессор Гуи (Лион) — в результате непосредственных наблюдений пришли к убеждению, что так называемое броуновское движение вызывается беспорядочным тепловым движением молекул жидкости [2]. Не только качественная сторона явления, но и порядок величины пути, который проходит частица в единицу времени, полностью соответствуют результатам теории. Я не буду здесь сопоставлять имеющийся в моем распоряжении довольно скудный опытный материал с результатами теории; предоставлю это сравнение тем, кто занимается экспериментальным исследованием этой проблемы.

Настоящая работа должна дополнить в некоторых пунктах мое предыдущее исследование. Мы займемся здесь не только поступательным, но и вращательным движением взвешенных частиц для простейшего частного случая, когда частицы обладают шаровой формой. Мы покажем далее, в каких пределах времени наблюдения результаты, полученные в предыдущей статье, оправдываются.

Для вывода мы воспользуемся более общим методом отчасти для того, чтобы показать, каким образом броуновское движение связано с основами молекулярной теории теплоты, а отчасти — чтобы единым путем полу-

---

* *Zur Theorie der Brownschen Bewegung.* Ann. Phys., 1906, 19, 371—381. (Перевод помещен в сборнике «Броуновское движение». Л., 1936.— *Ред.*).

[1] A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 549. (Статья 8).
[2] M. Gouy. J. Phys., 1888, 7, 561.

чить формулы как для поступательного, так и для вращательного движения. Пусть α — наблюдаемый параметр физической системы, находящейся в тепловом равновесии; мы предположим, что при каждом (возможном) значении α система находится в так называемом безразличном равновесии. Согласно классической термодинамике, в которой теплота *принципиально* отличается от других видов энергии, α не может спонтанно изменяться. Однако такие изменения происходят в молекулярной теории теплоты. В дальнейшем мы найдем, по каким законам должны происходить эти изменения согласно последней теории. Затем мы применим эти законы к следующим частным случаям:

1) α является координатой x центра тяжести сферической частицы, взвешенной в однородной жидкости (не подверженной силе тяжести);

2) α есть угол поворота, определяющий положение сферической частицы, взвешенной в жидкости и способной вращаться вокруг оси.

§ 1. О случае термодинамического равновесия

Пусть в среду с абсолютной температурой T помещена физическая система, состоящая с этой средой в тепловом взаимодействии и находящаяся в состоянии теплового равновесия. Эта система, обладающая, стало быть, той же абсолютной температурой T, в смысле молекулярной теории тепла полностью определена [3], если заданы переменные состояния $p_1, \ldots, p_n$. В качестве этих переменных $p_1, \ldots, p_n$ для исследуемого частного случая можно выбрать координаты и составляющие скоростей всех атомов рассматриваемой системы.

Вероятность того, что значения переменных $p_1, \ldots, p_n$ в некоторый произвольно выбранный момент времени будут лежать в бесконечно малой области $(dp_1, \ldots, dp_n)$, определяется[4] соотношением:

$$dw = Ce^{-\frac{N}{RT}E} \, dp_1 \ldots dp_n, \tag{1}$$

где C — некоторая постоянная, R — универсальная газовая постоянная, N — число молекул в одной грамм-молекуле и E — энергия.

Пусть α — наблюдаемый параметр системы, и пусть каждой системе значений $p_1, \ldots, p_n$ соответствует определенное значение α. Обозначим через $Ad\alpha$ вероятность того, что в некоторый случайно выбранный момент

[3] См. A. Einstein. Ann. Phys., 1903, 11, 170. (Статья 4); 1905, 17, 549. (Статья 8).

[4] Там же, § 3 и 4.

времени значение параметра α будет лежать между α и $\alpha + d\alpha$. Тогда имеем

$$A d\alpha = \int\limits_{d\alpha} C e^{-\frac{N}{RT} E} \, dp_1 \ldots dp_n, \tag{2}$$

где интеграл распространяется на все комбинации переменных состояния, для которых значение α лежит между α и $\alpha + d\alpha$.

Мы ограничимся тем совершенно очевидным по самой сути задачи случаем, когда всем возможным значениям α отвечает одна и та же вероятность (частота), т. е. когда величина A не зависит от α.

Пусть теперь имеется другая физическая система, отличающаяся от предыдущей лишь тем, что на нее действует сила с потенциалом $\Phi(\alpha)$, зависящая только от параметра α. Если E есть энергия первой системы, то $E + \Phi$ будет энергия второй. Тогда мы получаем следующее соотношение, аналогичное соотношению (1):

$$dw' = C' e^{-\frac{N}{RT}(E+\Phi)} dp_1 \ldots dp_n.$$

Отсюда для вероятности dW — того, чтобы в произвольный момент времени значение α лежало в интервале между α и $\alpha + d\alpha$, получаем соотношение, аналогичное выражению (2):

$$dW = \int C' e^{-\frac{N}{RT}(E+\Phi)} dp_1 \ldots dp_n = \frac{C'}{C} e^{-\frac{N}{RT}\Phi} A d\alpha = A' e^{-\frac{N}{RT}\Phi} d\alpha, \tag{I}$$

где A' не зависит от α.

Это соотношение, в точности соответствующее показательному закону, которым Больцман неоднократно пользовался в своих исследованиях по теории газов, характерно для молекулярной теории теплоты. Оно указывает, насколько параметр системы, подверженной действию постоянной внешней силы, отклоняется от значения, соответствующего устойчивому равновесию, вследствие беспорядочного молекулярного движения.

§ 2. Примеры применения соотношения, полученного в § 1

Рассмотрим тело, центр тяжести которого может двигаться вдоль некоторой прямой (оси X системы координат). Пусть тело окружено газом, находящимся в тепловом и механическом равновесии. Вследствие различия молекулярных ударов тело согласно молекулярной теории будет

беспорядочно двигаться взад и вперед вдоль прямой таким образом, что при этом движении никакой точке прямой не будет оказано предпочтения; при этом предполагается, что на тело не действуют никакие иные силы вдоль прямой, кроме ударов молекул. Абсцисса x центра тяжести играет, таким образом, роль параметра системы, обладающего всеми свойствами, которые предполагались выше для параметра α.

Введем теперь силу $K = -Mx$, действующую на тело в направлении прямой. Тогда центр тяжести тела согласно молекулярной теории будет также совершать неправильные движения, не удаляясь, однако, далеко от точки $x = 0$, тогда как по классической термодинамике он должен покоиться в точке $x = 0$. По молекулярной теории выражение [формула (I)]

$$dW = A'e^{-\frac{N}{RT}\frac{Mx^2}{2}}dx$$

представляет вероятность того, что в некоторый произвольно заданный момент времени значение абсциссы x лежит между x и $x + dx$. Отсюда находим среднее расстояние центра тяжести от точки $x = 0$:

$$\sqrt{\overline{x^2}} = \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^2 A'e^{-\frac{N}{RT}\frac{Mx^2}{2}}dx}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} A'e^{-\frac{N}{RT}\frac{Mx^2}{2}}dx} = \sqrt{\frac{RT}{NM}}.$$

Для того чтобы наблюдение было возможным, $\sqrt{\overline{x^2}}$ должно быть достаточно большим и сила, определяющая положение равновесия, должна быть очень мала. Полагая в качестве нижнего предела наблюдения $\sqrt{\overline{x^2}} = 10^{-4}$ *см*, мы получаем при $T = 300°$ для M приближенное значение $5 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, чтобы тело совершало видимые под микроскопом колебания, действующая на него сила при отклонении на 1 *см* должна составлять не больше $5 \cdot 10^{-6}$ дины.

Сделаем еще одно замечание по поводу полученного уравнения. Пусть рассматриваемое тело несет распределенный в очень малом объеме электрический заряд, и пусть окружающий газ до такой степени разрежен, что тело совершает почти неизменяемые присутствием газа синусоидальные колебания. Тогда тело излучает в пространство электрические волны и получает энергию из излучения окружающего пространства; таким образом оно способствует обмену энергией между излучением и газом.

Мы придем к предельному закону теплового излучения, справедливому для больших длин волн и для высоких температур, если потребуем, чтобы рассматриваемое тело в среднем излучало столько же, сколько оно

поглощает. Таким образом, получаем следующую формулу [5] для плотности излучения ρ_ν, соответствующей частоте ν,

$$\rho_\nu = \frac{R}{N}\frac{8\pi\nu^2}{L^3}T,$$

где L — скорость света.

Формула излучения, полученная Планком [6], при малых частотах и высоких температурах переходит в эту формулу. Из коэффициента предельного закона определяется величина N, и таким образом получается планковское определение элементарного кванта. Как мне кажется, причина того, что указанным путем мы приходим не к истинному, а только к предельному закону, кроется в несовершенстве наших физических представлений.

Воспользуемся формулой (I) для решения вопроса о том, насколько малы должны быть взвешенные частицы, чтобы, несмотря на действие силы тяжести, они оставались взвешенными. Мы можем при этом ограничиться случаем, когда удельный вес частицы больше удельного веса жидкости, так как противоположный случай совершенно аналогичен.

Если v есть объем частицы, ρ — ее плотность, ρ_0 — плотность жидкости, g — ускорение силы тяжести и x — вертикальное расстояние точки от дна сосуда, то соотношение (I) дает:

$$dW = \text{const}\, e^{-\frac{N}{RT}v(\rho-\rho_0)gx}\, dx.$$

Отсюда видим, что частицы могут находиться в жидкости во взвешенном состоянии в том случае, если для малых, но все же доступных наблюдению значений x величина

$$\frac{N}{RT}v(\rho-\rho_0)gx$$

не принимает слишком больших значений. При этом предполагается, что частицы, упавшие на дно, ничем там не удерживаются.

§ 3. О вызываемых тепловым движением изменениях параметра α

Вернемся к общему случаю, рассмотренному в § 1, для которого было получено соотношение (I). Для простоты примем, что имеется очень большое число (n) тождественных систем, подобных ранее рассмотренным;

[5] Ср. A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 132, § 1 и 2. (Статья 7).
[6] M. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 99.

таким образом, мы будем иметь здесь дело не с вероятностями, а с числами. Тогда соотношение (I) выражает следующее.

Из общего числа N систем мы имеем

$$dn = \varphi e^{-\frac{N}{RT}\Phi} d\alpha = F(\alpha)\, d\alpha \tag{Ia}$$

систем, значение параметра α у которых в произвольно выбранный момент времени лежит между α и $\alpha + d\alpha$.

Это соотношение мы используем для определения величины неправильных изменений параметра α, вызываемых беспорядочным тепловым движением. Для этой цели выразим математически, что функция $F(\alpha)$ в течение короткого времени t не изменяется под совместным действием силы с потенциалом Φ и беспорядочного теплового процесса; время t при этом настолько мало, что соответствующие изменения величин α отдельных систем могут рассматриваться как бесконечно малые изменения аргумента функции $F(\alpha)$.

Если наносить на прямую, начиная от некоторой определенной точки, отрезки, численно равные величинам α, то каждой системе будет соответствовать одна точка (α) на этой прямой. Функция $F(\alpha)$ есть плотность распределения точек (α) на прямой. Через любую точку (α_0) прямой в течение времени t должно теперь проходить в одном направлении столько же систем, сколько и в обратном направлении.

Сила, соответствующая потенциалу Φ, вызывает изменение α на величину

$$\Delta_1 = -B\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}t.$$

Пусть B при этом не зависит от α, т. е. пусть скорость изменения α пропорциональна силе и не зависит от значения параметра. Множитель B мы назовем «подвижностью системы по отношению к α».

Если бы, таким образом, действовала только внешняя сила, без изменения величин α от неправильного теплового процесса, то через точку (α_0) за время t проходили бы

$$n_1 = B\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}\right)_{\alpha=\alpha_0} tF(\alpha_0)$$

систем в отрицательном направлении.

Пусть далее $\psi(\Delta)$ представляет собой вероятность того, что вследствие беспорядочного теплового процесса параметр α системы за время t претерпит изменение, величина которого лежит между Δ и $\Delta + d\Delta$, причем $\psi(\Delta) = \psi(-\Delta)$ и ψ не зависит от α. Тогда число систем, про-

ходящих под влиянием теплового процесса за время t через точку (α_0) в положительном направлении, будет равно

$$n_2 = \int\limits_{\Delta=0}^{\Delta=\infty} F(\alpha_0 - \Delta)\,\chi(\Delta)\,d\Delta,$$

если положить

$$\int\limits_{\Delta}^{\infty} \psi(\Delta)\,d\Delta = \chi(\Delta).$$

Число систем, проходящих вследствие беспорядочного теплового процесса в отрицательном направлении, будет

$$n_3 = \int\limits_{\Delta}^{\infty} F(\alpha_0 + \Delta)\,\chi(\Delta)\,d\Delta.$$

Следовательно, условие постоянства функции F имеет вид:

$$-n_1 + n_2 - n_3 = 0.$$

Подставляя сюда вместо n_1, n_2, n_3 найденные выше выражения и принимая во внимание, что Δ бесконечно мало и соответственно $\psi(\Delta)$ отлично от нуля только для бесконечно малых значений Δ, получаем в результате простого вычисления:

$$B\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}\right)_{\alpha=\alpha_0} F(\alpha_0)\,t + \frac{1}{2} F'(\alpha_0)\,\overline{\Delta^2} = 0.$$

Здесь

$$\overline{\Delta^2} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2\,\psi(\Delta)\,d\Delta$$

есть среднее значение квадрата изменения параметра α за время t, вызванного беспорядочным тепловым процессом. Отсюда на основании соотношения (Ia) находим

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = \sqrt{\frac{2R}{N}} \cdot \sqrt{BTt}. \qquad \text{(II)}$$

Здесь R — газовая постоянная ($8{,}31 \cdot 10^7$), N — число молекул в одной грамм-молекуле (приблизительно $6 \cdot 10^{23}$), B — «подвижность системы по отношению к параметру α», T — абсолютная температура и t — время, в течение которого происходят вызываемые беспорядочным тепловым процессом изменения α.

§ 4. Применение выведенного соотношения к броуновскому движению

Пользуясь соотношением (II), вычислим прежде всего среднее отклонение, которое испытывает сферическое тело, взвешенное в жидкости, за время t в определенном направлении (в направлении X системы координат). Для этой цели подставим в это соотношение соответствующее значение для B.

Если на шар радиуса P, взвешенный в жидкости с коэффициентом трения k, действует сила K, то он движется со скоростью $K/6\pi kP$. Поэтому, полагая

$$B = \frac{1}{6\pi kP},$$

получаем таким образом — в согласии с цитированной выше работой — для среднего отклонения взвешенного шара в направлении оси X значение

$$\sqrt{\overline{\Delta_x^2}} = \sqrt{t}\,\sqrt{\frac{RT}{N}\,\frac{1}{3\pi kP}}.$$

Исследуем далее случай, когда рассматриваемый шар в жидкости может свободно вращаться вокруг своей оси (без трения), и вычислим средний поворот шара $\sqrt{\overline{\Delta_r^2}}$ за время t, вызываемый беспорядочным тепловым процессом.

Если на шар радиуса P, свободно вращающийся в жидкости с коэффициентом трения k, действует вращательный момент D, то он вращается с угловой скоростью [7]

$$\psi = \frac{D}{8\pi kP^3}.$$

Поэтому нужно положить:

$$B = \frac{1}{8\pi kP^3}.$$

Таким образом, получаем

$$\sqrt{\overline{\Delta_r^2}} = \sqrt{t}\,\sqrt{\frac{RT}{N}\,\frac{1}{4\pi kP^3}}.$$

Следовательно, вращательное движение, вызываемое молекулярным движением, уменьшается с возрастанием P гораздо быстрее, чем поступательное.

---

[7] Ср. G. Kirchhoff. Vorlesungen über theoretische Physik. Mechanik, 26. Vorl. (Г. Кирхгоф. Механика. М., 1962.—*Ред.*).

Для $P = 0{,}5$ *мм* и воды при $17°$ формула дает такие значения: в течение 1 *сек* угол возрастает примерно на $11''$, в течение 1 часа — на $11'$. Для $P = 0{,}5$ *мк* и воды при $17°$ для $t = 1$ *сек* получается угол приблизительно в $100°$.

В случае частиц, находящихся во взвешенном состоянии, будут существовать три аналогичных независимых одно от другого вращения.

Полученная формула для $\sqrt{\overline{\Delta^2}}$ допускает применение и к другим случаям. Беря, например, в качестве B величину, обратную электрическому сопротивлению замкнутого кругового тока, получаем среднее количество электричества, проходящее за время t через какое-нибудь поперечное сечение; это соотношение в свою очередь связано с предельным законом излучения черного тела для больших длин волн и высоких температур. Я не мог больше найти никаких следствий, доступных опытной проверке; поэтому исследование дальнейших возможностей мне кажется бесполезным.

§ 5. О границах применимости формулы для $\sqrt{\overline{\Delta^2}}$

Очевидно, что формула (II) не может выполняться для произвольно малых промежутков времени. Именно, средняя скорость изменения величины α вследствие теплового процесса

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta^2}}}{t} = \sqrt{\frac{2RTB}{N}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

для бесконечно малого t делается бесконечно большой, что очевидно невозможно, так как взвешенное тело не может двигаться с бесконечно большой мгновенной скоростью. Такой результат связан с тем, что в нашем рассуждении мы предполагали, что процесс в течение времени t может рассматриваться как полностью не зависящий от процесса за непосредственно предшествующее время. Такое предположение тем хуже оправдывается, чем меньше выбран промежуток времени t. В самом деле, если в момент $t = 0$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta_0$$

есть мгновенное значение скорости изменения и если скорость изменения β в течение следующего промежутка времени не зависит от беспорядочного теплового процесса, а определяется только пассивным сопротивлением $(1/B)$, то для $d\beta/dt$ выполняется соотношение

$$-\mu \frac{d\beta}{dt} = \frac{\beta}{B}.$$

Здесь μ определяется тем, что $\mu\,(\beta^2/2)$ должно быть энергией, соответствующей скорости изменения β. Например, в случае поступательного движения взвешенного шара $\mu\,(\beta^2/2)$ есть общая кинетическая энергия шара и движущейся с ним жидкости. Проинтегрировав, получаем:

$$\beta = \beta_0 e^{-\frac{t}{\mu B}}.$$

Из этого результата вытекает, что формула (II) справедлива только для промежутков времени, больших по сравнению с μB.

Для частиц диаметром в 1 *мк* и плотности $\rho = 1$ в воде при комнатной температуре нижний предел применимости формулы (II) лежит на уровне 10^{-7} *сек*; этот предел растет пропорционально квадрату радиуса частицы. Это справедливо в одинаковой степени как для поступательного, так и для вращательного движений частицы.

Берн, декабрь 1905 г.

Поступила 19 декабря 1905 г.

10

К ТЕОРИИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА *

В работе, опубликованной год назад [1], я показал, что электромагнитная теория Максвелла вместе с теорией электронов приводит к противоречащим опыту результатам в области излучения абсолютно черного тела. В этой работе я пришел к выводу, что свет с частотой ν может поглощаться и испускаться только квантами энергии $(R/N)\,\beta\nu$, где R — универсальная газовая постоянная в уравнении состояния газов, N — число молекул в грамм-молекуле, β — коэффициент в показателе формулы излучения Вина (или Планка), ν — частота рассматриваемого света. Это соотношение было получено для той области, где справедлива формула излучения Вина.

Тогда мне показалось, что теория излучения Планка [2] в известном смысле противостоит моей работе. Однако новые рассуждения, которые приводятся в § 1 настоящей работы, убеждают, что теоретическая основа теории Планка отличается от той, которую можно было бы получить из теории Максвелла и теории электронов. Теория Планка в действительности неявно использует упомянутую выше гипотезу световых квантов.

В § 2 настоящей работы с помощью гипотезы световых квантов выводится соотношение между рядом напряжений Вольта и пороговой частотой фотоэффекта [3].

* *Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption.* Ann. Phys., 1906, **20**, 199—206.

[1] A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 132. (Статья 7).
[2] M. Planck. Ann. Phys., 1901, 4, 561.
[3] Старый термин «lichtelektrische Zerstreuung» переводится как «фотоэффект». — *Прим. ред.*

§ 1. Теория излучения Планка и световые кванты

В § 1 указанной выше работы я показал, что молекулярная теория тепла вместе с максвелловской теорией электричества и теорией электронов приводит к противоречащей опыту формуле для излучения черного тела

$$\rho_\nu = \frac{R}{N}\frac{8\pi\nu^2}{L^3}T. \tag{1}$$

Здесь ρ_ν — плотность излучения при температуре T в интервале частот между ν и $\nu + 1$.

Почему же Планк получил не эту формулу, а следующую

$$\rho_\nu = \frac{\alpha\nu^3}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}\ ? \tag{2}$$

Планк показал [4], что средняя энергия E резонатора с собственной частотой ν, находящегося в пространстве, заполненном неупорядоченным излучением, выражается формулой

$$\overline{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2}\rho_\nu. \tag{3}$$

Тем самым проблема излучения черного тела сводится к задаче определения $\bar{E}_\nu$ как функции температуры. Но эта задача будет решена, если удастся вычислить энтропию системы большого числа одинаковых взаимодействующих друг с другом резонаторов с собственной частотой ν, находящихся в динамическом равновесии.

Резонаторы мы будем представлять себе как ионы, способные совершать прямолинейные синусоидальные колебания около положения равновесия. При вычислении энтропии тот факт, что ионы обладают электрическим зарядом, не играет никакой роли; достаточно рассматривать их просто как материальные точки (атомы), мгновенное состояние которых полностью определяется мгновенным расстоянием x от их положения равновесия и мгновенной скоростью $dx/dt = \xi$.

Чтобы распределение этих резонаторов по состояниям в термодинамическом равновесии было однозначно определенным, следует предполагать, что кроме резонаторов имеется также пренебрежимо малое число свободно движущихся молекул, способных переносить энергию от одного резонатора к другому в результате столкновений с ионами; при вычислении энтропии эти молекулы учитываться не будут.

Мы могли бы определить $\bar{E}_\nu$ как функцию температуры из распределения Максвелла — Больцмана; тогда мы получили бы для спектральной

---

[4] M. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 99.

плотности излучения неверную формулу (1). К пути, предложенному Планком, можно прийти следующим образом.

Предположим, что $p_1,.., p_n$ — соответствующим образом выбранные переменные[5], полностью определяющие состояние физической системы (например, в нашем случае значения x и ξ всех резонаторов). Энтропия S этой системы при абсолютной температуре T выражается формулой[6]

$$S = \frac{\overline{\mathrm{H}}}{T} + \frac{R}{N} \ln \int e^{-\frac{N}{RT}\mathrm{H}} dp_1 \ldots dp_n, \tag{4}$$

где $\overline{\mathrm{H}}$ — энергия системы при температуре T, H — энергия как функция $p_1, \ldots, p_n$, а интеграл берется по всем возможным комбинациям значений $p_1, \ldots, p_n$.

Если система состоит из очень большого числа молекулярных частиц — а только в этом случае формула и имеет смысл,— то заметный вклад в интеграл дают лишь такие комбинации значений $p_1, \ldots, p_n$, для которых H отклоняется от $\overline{\mathrm{H}}$ очень слабо[7]. Учитывая это, легко заметить, что можно положить

$$S = \frac{R}{N} \ln \int\limits_{\mathrm{H}}^{\mathrm{H}+\Delta\mathrm{H}} dp_1 \ldots dp_n,$$

причем значение $\Delta\mathrm{H}$ следует выбирать хотя и очень малым, но все же настолько большим, чтобы величиной $R \ln (\Delta\mathrm{H})/N$ можно было пренебречь. Тогда S не будет зависеть от величины $\Delta\mathrm{H}$.

Подставляя теперь вместо $dp_1, \ldots, dp_n$ в записанную выше формулу переменные x_α и ξ_α резонаторов и учитывая, что для α-го резонатора выполняется соотношение

$$\int\limits_{E_\alpha}^{E_\alpha + dE_\alpha} dx_\alpha \, d\xi_\alpha = \mathrm{const}\, dE_\alpha$$

(поскольку E_α — квадратичная однородная функция x_α и ξ_α), мы получим для S следующее выражение:

$$S = \frac{R}{N} \ln W, \tag{5}$$

где сделана подстановка

$$W = \int\limits_{\mathrm{H}}^{\mathrm{H}+\Delta\mathrm{H}} dE_1 \ldots dE_n. \tag{5a}$$

---

[5] A. Einstein. Ann. Phys., 1903, 11, 170. (Статья 4).
[6] Там же, § 6.
[7] Это следует из § 3 и 4 цитированной работы.

Вычислив S по этой формуле, мы снова пришли бы к неверной формуле для спектральной плотности излучения (1). К формуле же Планка мы приходим, предполагая, что энергия резонатора E_α может принимать не произвольные значения, а только целочисленные кратные величине ε, причем

$$\varepsilon = \frac{R}{N} \beta\nu.$$

В самом деле, полагая $\Delta H = \varepsilon$, из соотношения (5а) можно сразу увидеть, что W, с точностью до несущественного множителя, переходит как раз в те величины, которые Планк назвал «количеством комплексий».

Поэтому мы можем считать, что в основе теории Планка лежит следующее утверждение.

Энергия элементарного резонатора может принимать только целочисленные значения, кратные величине $(R/N)\,\beta\nu$; энергия резонатора при поглощении и испускании меняется скачком, а именно на целочисленное значение, кратное величине $(R/N)\,\beta\nu$.

Но эта предпосылка влечет за собой и второе предположение, поскольку она противоречит теоретической основе, из которой выводится формула (3). Если энергия резонатора может меняться только скачкообразно, то для определения средней энергии резонатора, находящегося в поле излучения, нельзя применять обычную теорию электричества, ибо эта теория не знает никаких *выделенных* значений энергии. Следовательно, такое предположение заложено в основе теории Планка.

Хотя теория Максвелла неприменима к элементарным резонаторам, но *средняя* энергия элементарного резонатора, находящегося в поле излучения, равна энергии, вычисленной по максвелловской теории электричества.

Это последнее предположение было бы вполне приемлемым, если бы во всех областях спектра, доступных опыту, величина $\varepsilon = (R/N)\beta\nu$ была мала по сравнению со средней энергией резонатора $\bar{E}_\nu$; но это вовсе не так. На самом деле в области применимости формулы излучения Вина значение $e^{\beta\nu/T}$ велико по сравнению с 1. Теперь легко доказать, что по теории излучения Планка отношение $\bar{E}_\nu/\varepsilon$ в области применимости формулы излучения Вина имеет значение $e^{-\beta\nu/T}$; следовательно, $\bar{E}_\nu$ здесь намного меньше ε. Итак, энергию, отличную от нуля, здесь, вообще говоря, имеет лишь очень малое число резонаторов.

Изложенные выше рассуждения, по моему мнению, отнюдь не опровергают теорию излучения Планка; напротив, они, по-видимому, показывают, что Планк в своей теории излучения ввел в физику новый гипотетический элемент — гипотезу световых квантов.

§ 2. Ожидаемое количественное соотношение между порогом фотоэффекта и рядом напряжений Вольта

Располагая металлы в ряд по их фотоэлектрической чувствительности, мы получаем, как известно, ряд напряжений Вольта, причем металлы имеют тем бо́льшую фотоэлектрическую чувствительность, чем ближе они располагаются к электроположительному концу ряда напряжений.

Этот факт до известной степени можно понять, сделав единственное предположение, что не исследуемые здесь силы, создающие эффективные двойные слои, локализуются не на поверхности соприкосновения двух металлов, а на граничной поверхности металла и газа.

Предположим, что эти силы создают на граничной поверхности металла M и газа электрический двойной слой, которому соответствует разность потенциалов между металлом и газом — положительная, если металл имеет более высокий потенциал.

Пусть V_1 и V_2 — разности потенциалов двух металлов M_1 и M_2 в электростатическом равновесии при условии, что металлы взаимно изолированы. При соприкосновении этих металлов электростатическое равновесие нарушается, и происходит полное выравнивание напряжений между металлами[8]. При этом на упомянутые двойные слои на граничных поверхностях металл — газ налагаются простые слои; в пространстве, занятом газом, им соответствует электрическое поле, интеграл которого равен контактной разности потенциалов.

Обозначая через V_{l_1} и V_{l_2} электрические потенциалы в точках занятого газом пространства, непосредственно прилегающих к соприкасающимся металлам, и через V' — потенциал внутри металлов, имеем равенства

$$V' - V_{l_1} = V_1, \qquad V' - V_{l_2} = V_2$$

и, следовательно,

$$V_{l_2} - V_{l_1} = V_1 - V_2.$$

Таким образом, контактная разность потенциалов, измеряемая электростатически, численно равна разности таких потенциалов, которые имели бы в газе изолированные друг от друга металлы.

Если ионизировать газ, то в нем под действием существующих там же электрических сил будет происходить диффузия ионов, и этой диффузии в металлах, в местах их соприкосновения, будет соответствовать ток, направленный от металла с бо́льшим значением V (менее электроположительного) к металлу с меньшим V (более электроположительному).

Предположим теперь, что в газе находится изолированный металл M. Пусть разность потенциалов металла и газа, соответствующая двойному

[8] Мы отвлекаемся от влияния термоэлектрических сил.

слою, будет равна V. Чтобы переместить из металла в газ единичный отрицательный заряд, необходимо совершить работу, численно равную потенциалу V. Чем больше V, т. е. чем менее электроположителен металл, тем бóльшая энергия требуется для фотоэффекта, тем меньшую фотоэлектрическую чувствительность будет иметь данный металл.

До сих пор мы рассматривали факты, не делая предположений о природе фотоэлектрического эффекта. Однако гипотеза световых квантов дает сверх того количественное соотношение между рядом напряжений Вольта и порогом фотоэлектрического эффекта. Именно, отрицательному элементарному кванту (заряд ε) необходимо приобрести энергию, не меньшую $V\varepsilon$, чтобы переместиться из металла в газ. Таким образом, свет сможет удалить отрицательное электричество из металла только тогда, когда «световой квант» имеет величину, не меньшую $V\varepsilon$. Итак, мы получаем

$$V\varepsilon \leqslant \frac{R}{N}\beta\nu, \quad \text{или} \quad V \leqslant \frac{R}{A}\beta\nu,$$

где A — заряд грамм-молекулы однозарядного иона.

Предполагая теперь, что часть поглощающих свет электронов может покидать металл, как только энергия световых квантов превышает $V\varepsilon$ — а это предположение вполне приемлемо,— мы получаем [9]

$$V = \frac{R}{A}\beta\nu,$$

причем ν означает наименьшую частоту света, вызывающего фотоэффект.

Итак, если ν_1 и ν_2 означают наименьшие частоты света, вызывающие фотоэффект в металлах M_1 и M_2, то для разности напряжений Вольта V_{12} этих металлов должно выполняться равенство

$$-V_{12} = V_1 - V_2 = \frac{R}{A}\beta(\nu_1 - \nu_2),$$

или, если V_{12} измеряется в вольтах,

$$V_{12} = 4{,}2\cdot 10^{-15}(\nu_2 - \nu_1).$$

В этой формуле содержится следующее, по крайней мере, в общем и целом справедливое утверждение: чем более электроположительным является металл, тем меньше низшая частота света, вызывающая фотоэффект в этом металле. Было бы очень интересно узнать, соответствует ли фактам эта формула также и в количественном отношении.

Берн, март 1906 г.

Поступила 13 марта 1906 г.

[9] При этом мы пренебрегаем тепловой энергией электронов.

1907

11

ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАНКА И ТЕОРИЯ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ *

В двух предшествующих работах [1] я показал, что, интерпретируя закон распределения энергии излучения черного тела в духе больцмановской теории второго начала, мы приходим к новой точке зрения на явления испускания и поглощения света. Хотя она и не образует вполне законченной теории, но все же заслуживает серьезного внимания, поскольку облегчает понимание ряда закономерностей. В настоящей работе будет доказано, что теория излучения — в особенности теория Планка — ведет к видоизменению молекулярно-кинетической теории, позволяющему устранить некоторые трудности, до сих пор стоявшие на пути этой теории. Будет получена также определенная взаимосвязь между тепловыми и оптическими свойствами тел.

Сначала мы дадим вывод формулы для средней энергии резонатора Планка, отчетливо выявляющий связь с молекулярной механикой.

Для этого мы воспользуемся некоторыми результатами общей молекулярной теории теплоты [2]. Допустим, что состояние системы в смысле молекулярной теории полностью определяется некоторым (очень большим) числом переменных $P_1, P_2, \ldots, P_n$. Предположим, что ход молекулярных процессов во времени описывается уравнениями

$$\frac{dP_\nu}{dt} = \Phi_\nu(P_1, P_2, \ldots, P_n), \qquad (\nu = 1, 2, \ldots, n),$$

и что для всех значений P_ν выполняется соотношение

$$\sum \frac{\partial \Phi_\nu}{\partial P_\nu} = 0. \tag{1}$$

* *Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme.* Ann. Phys., 1907, 22, 180—190.

[1] A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 132. (Статья 7); 1905, 20, 199. (Статья 10).

[2] A. Einstein. Ann. Phys., 1903, 11, 170. (Статья 4).

Допустим далее, что некоторая подсистема переменных P_ν описывается переменными $p_1,\dots,p_m$ (входящими в P_ν), и предположим, что энергию всей системы с хорошим приближением можно считать суммой двух слагаемых, из которых одно (E) зависит только от $p_1,\dots,p_m$, а второе не зависит от $p_1,\dots,p_m$. Предположим далее, что энергия E бесконечно мала по сравнению с энергией всей системы.

Вероятность dW того, что переменные p_ν в случайно выбранный момент времени находятся в бесконечно малой области (dp_1, $dp_2,\dots,dp_m$), дается тогда соотношением [3]

$$dW = Ce^{-\frac{N}{RT}E}dp_1\dots dp_m. \qquad (2)$$

При этом C — функция абсолютной температуры (T), N — число молекул в грамм-эквиваленте, R — универсальная газовая постоянная.

Полагая

$$\int\limits_{dE} dp_1\dots dp_m = \omega(E)\,dE,$$

причем интеграл распространяется на все комбинации p_ν, соответствующие значениям энергии в интервале от E до $E + dE$, получаем

$$dW = Ce^{-\frac{N}{RT}E}\omega(E)\,dE. \qquad (3)$$

Взяв в качестве переменных P_ν координаты центра тяжести и компоненты скоростей материальных точек (атомов, электронов) и предположив, что ускорения зависят только от координат, но не от скоростей, мы придем к молекулярно-кинетической теории теплоты. Соотношение (1) здесь выполняется, так что удовлетворяется и равенство (2).

Если мы представим себе, что в качестве системы p_ν выбрана материальная частица, способная совершать синусоидальные колебания вдоль некоторой прямой, и если мы обозначим через x и ξ соответственно мгновенное расстояние этой частицы от положения равновесия и мгновенную скорость, то получим

$$dW = Ce^{-\frac{N}{RT}E}dx\,d\xi. \qquad (2a)$$

Поскольку $\int dx\,d\xi = \text{const}\cdot dE$ и, следовательно, $\omega = \text{const}$[4], мы находим

$$dW = \text{const}\, e^{-\frac{N}{RT}E}dE. \qquad (3a)$$

---

[3] A. Einstein. Ann. Phys., 1903, 11, 170. (Статья 4).
[4] Так как следует положить $E = ax^2 + b\xi^2$.

Таким образом, среднее значение энергии материальной частицы будет

$$\bar{E} = \frac{\int E e^{-\frac{N}{RT}E} dE}{\int e^{-\frac{N}{RT}} dE} = \frac{RT}{N}. \tag{4}$$

Формулу (4) можно, очевидно, применять и к колеблющемуся вдоль прямой линии иону. Делая это и учитывая, что между средней энергией иона $\bar{E}$ и плотностью излучения черного тела ρ_ν для данной частоты согласно исследованию Планка[5] должно существовать соотношение

$$\bar{E}_\nu = \frac{L^2}{8\pi\nu^2}\rho_\nu, \tag{5}$$

после исключения E из формул (4) и (5) мы приходим к формуле Рэлея

$$\rho_\nu = \frac{R}{N}\frac{8\pi\nu^2}{L^3}T, \tag{6}$$

справедливой, как известно, лишь в предельном случае больших значений T/ν.

Чтобы прийти к планковской теории излучения абсолютно черного тела, можно поступить следующим образом[6]. Сохраним соотношение (5), т. е. предположим, что максвелловская теория электричества правильно воспроизводит связь между плотностью излучения и $\bar{E}$. От формулы же (4) мы откажемся, т. е. предположим, что применение молекулярно-кинетической теории приведет к противоречию с опытом. Вместо этого мы будем придерживаться формул (2) и (3) общей молекулярной теории теплоты. Вместо того, чтобы в соответствии с молекулярно-кинетической теорией считать

$$\omega = \text{const},$$

мы положим $\omega = 0$ для всех значений E, не очень близких к значениям $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon$ и т. д. Предположим, что только для интервалов от 0 до $0 + \alpha$, от ε до $\varepsilon + \alpha$, от 2ε до $2\varepsilon + \alpha$ и т. д. (где α — величина бесконечно малая по сравнению с ε) ε отличается от нуля, т. е., что

$$\int\limits_0^\alpha \omega\, dE = \int\limits_\varepsilon^{\varepsilon+\alpha} \omega\, dE = \int\limits_{2\varepsilon}^{2\varepsilon+\alpha} \omega\, dE = \ldots = A.$$

---

[5] M. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 99.

[6] Ср. M. Planck. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. J. Ambr. Barth., 1906, § 149, 150, 154, 160, 166. (См. Макс Планк. Теория теплового излучения. Перев. с 5-го переработанного немецкого издания. Л.— М., ОНТИ, 1935.— *Ред.*).

Это утверждение, как видно из формулы (3), включает в себя предположение, что энергия рассматриваемого элементарного образования принимает только значения, бесконечно близкие к величинам 0, ε, 2ε и т. д.

Используя приведенное равенство для ω, с помощью формулы (3) получаем

$$\bar{E} = \frac{\int E e^{-\frac{N}{RT}E}\,\omega(E)\,dE}{\int e^{-\frac{N}{RT}E}\,\omega(E)\,dE} = \frac{0 + A\varepsilon e^{-\frac{N}{RT}\varepsilon} + A\cdot 2\varepsilon e^{-\frac{N}{RT}2\varepsilon} + \cdots}{A + Ae^{-\frac{N}{RT}\varepsilon} + Ae^{-\frac{N}{RT}2\varepsilon} + \cdots} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{N}{RT}\varepsilon} - 1}.$$

Полагая еще $\varepsilon = (R/N)\,\beta\nu$ (согласно гипотезе квантов), получаем

$$\bar{E} = \frac{\frac{R}{N}\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}, \tag{7}$$

а также — с помощью соотношения (5) — формулу Планка для плотности излучения

$$\rho_\nu = \frac{8\pi}{L^3}\cdot\frac{R\beta}{N}\,\frac{\nu^3}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}.$$

Формула (7) дает зависимость средней энергии резонатора Планка от температуры.

Из всего сказанного выше ясно, в каком смысле надо видоизменить молекулярно-кинетическую теорию теплоты, чтобы привести ее в согласие с законом спектрального распределения излучения черного тела. А именно, до сих пор считали, что движение молекул подчиняется таким же точно законам, каким подчиняется движение тел нашего повседневного опыта (с добавлением одного только постулата полной обратимости), теперь же приходится делать предположение, что для колеблющихся с определенной частотой ионов, участвующих в обмене энергией между веществом и излучением, множество состояний, которые могут принимать эти ионы, меньше, чем для тел нашего повседневного опыта. Мы должны при этом предполагать механизм передачи энергии таким, что энергия элементарного образования может принимать только значения 0, $(R/N)\,\beta\nu$, $2\,(R/N)\,\beta\nu$ и т. д.[7]

[7] Впрочем, ясно, что это предположение следует распространить и на колеблющиеся тела, состоящие из сколь угодно большого числа элементарных образований.

Однако я думаю, что мы не можем довольствоваться этим результатом. В самом деле, напрашивается вопрос: если элементарные образования, существование которых предполагалось в теории обмена энергией между излучением и веществом, мы не можем понимать в смысле современной молекулярно-кинетической теории теплоты, то не следует ли нам тогда видоизменить теорию и для других периодически колеблющихся образований, рассматриваемых молекулярной теорией теплоты? Ответ, по-моему, сомнений не вызывает. Если теория излучения Планка содержит в себе зерно истины, то мы должны ожидать, что и в других областях теории теплоты найдутся противоречия между современной молекулярно-кинетической теорией теплоты и опытом, устраняемые предложенным здесь путем. По моему мнению, это действительно имеет место, как я постараюсь показать ниже.

Простейшую картину теплового движения в твердых телах можно представить в виде синусоидальных колебаний их атомов около положений равновесия. Применяя к этой картине молекулярно-кинетическую теорию [формула (4)] и учитывая, что каждому атому необходимо приписывать три степени свободы, мы получаем для удельной теплоемкости грамм-эквивалента вещества значение

$$c = 3Rn,$$

или в грамм-калориях

$$c = 5{,}94n,$$

где n —число атомов в молекуле. Известно, что для большинства элементов и многих их соединений в твердом агрегатном состоянии это соотношение выполняется с замечательной точностью (закон Дюлонга и Пти, правило Ф. Неймана — Коппа).

Однако, рассматривая факты несколько глубже, мы встречаем две трудности, по-видимому, серьезно ограничивающие пределы применимости молекулярной теории.

1. Существуют элементы (углерод, бор и кремний), имеющие в твердом состоянии при обычной температуре удельную атомную теплоемкость, заметно меньшую 5,94. Далее, все твердые соединения, в которые входят кислород, водород, и хотя бы один из названных выше элементов, имеют удельную теплоемкость на грамм-молекулу, меньшую $n \cdot 5{,}94$.

2. Друде [8] показал, что оптические явления (дисперсия) приводят к необходимости приписывать каждому атому соединения несколько независимых друг от друга движущихся элементарных масс; он с успехом сводил инфракрасные собственные частоты к колебаниям атомов (атомар-

[8] P. Drude. Ann. Phys., 1904, 14, 677.

ных ионов), ультрафиолетовые собственные частоты — к колебаниям электронов. При этом для молекулярно-кинетической теории возникает вторая серьезная трудность: поскольку число подвижных материальных точек в молекуле больше числа атомов в ней, удельная теплоемкость должна значительно превышать значение 5,94 n.

К тому же следует сделать следующие замечания. Если считать носителями теплоты в твердых телах периодически колеблющиеся образования, частота которых не зависит от их колебательной энергии, то согласно теории излучения Планка нельзя ожидать, что удельная теплоемкость всегда будет иметь значение 5,94 n. Напротив, необходимо положить [см. формулу (7)]

$$\overline{E} = \frac{3R}{N} \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}.$$

Поэтому энергия N таких элементарных образований (в грамм-калориях) принимает значение

$$5{,}94 \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

так что каждый вид таких колеблющихся элементарных образований вносит в удельную теплоемкость грамм-эквивалента вклад

$$5{,}94 \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}. \qquad (8)$$

Таким образом, суммируя по всем видам колеблющихся элементарных образований, существующим в данном твердом теле, мы получаем для удельной теплоемкости грамм-эквивалента следующее выражение [9]:

$$c = 5{,}94 \sum \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}. \qquad (8a)$$

На представленном здесь рисунке [10] показаны значения выражения (8) как функции $x = (T/\beta\nu)$. Если $(T/\beta\nu) > 0{,}9$, то добавление в молеку-

[9] Это рассмотрение без труда обобщается на анизотропные тела.
[10] См. штриховую кривую

лярную удельную теплоемкость существенно не отличается от значения 5,94, которое получается также из описанной выше молекулярно-кинетической теории; чем меньше ν, тем при более низких температурах это будет происходить. Наоборот, если $(T/\beta\nu) < 0{,}1$, то соответствующее элементарное образование не дает заметного добавления в удельную теплоемкость. В промежуточной области происходит сначала быстрое, а затем более медленное возрастание значения выражения (8).

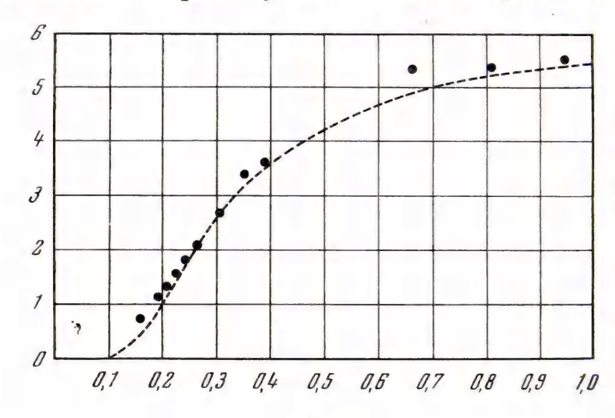


Рис. 1.

Из сказанного прежде всего следует, что необходимые для объяснения ультрафиолетовых собственных частот колебания электронов при комнатной температуре ($T = 300°$ K) не могут давать заметного вклада в удельную теплоемкость; ибо неравенство $(T/\beta\nu) < 0{,}1$ при $T = 300°$ эквивалентно неравенству $\lambda < 4{,}8$ *мк*. Напротив, если элементарное образование удовлетворяет условию $\lambda > 48$ *мк*, то в соответствии со сказанным выше оно при комнатной температуре должно вносить в удельную теплоемкость добавление, почти равное 5,94.

Так как для инфракрасных собственных частот в общем выполняется условие $\lambda > 4{,}8$ *мк*, то, по нашему убеждению, эти собственные колебания должны давать вклад в удельную теплоемкость, причем тем более заметный, чем больше соответствующая длина волны λ. Согласно исследованиям Друде, эти собственные частоты следует приписать самим тяжелым атомам (атомарным ионам). Таким образом, носителями тепла в твердых телах (изоляторах) скорее всего являются только положительные атомные ионы [11].

Если бы инфракрасные собственные частоты ν твердого тела были известны, то в соответствии со сказанным удельная теплоемкость его, а также зависимость ее от температуры, полностью определялись бы соотношением (8a). Заметных отклонений от соотношения $c = 5{,}94\ n$ при комнатной температуре следует ожидать в том случае, если рассматриваемое вещест-

[11] Это утверждение было потом отброшено (ср. статью 12).— *Прим. ред.*

во имеет оптическую инфракрасную собственную частоту, для которой $\lambda < 48$ *мк*; при достаточно низких температурах удельные теплоемкости всех твердых тел должны заметно уменьшаться при понижении температуры. Далее, закон Дюлонга и Пти, а также более общий закон $c = 5{,}94\, n$ должны выполняться для всех тел при достаточно высоких температурах, если при этом не становится заметным вклад новых (электронных) степеней свободы.

Такая точка зрения устраняет обе названные выше трудности, и я считаю, что в принципе она, вероятно, оправдается. Не следует, конечно, думать, что она может точно соответствовать фактам. Нагревание твердых тел сопровождается изменением в расположении их молекул (например, изменения объема), связанные с изменениями их энергии; все твердые тела, проводящие электричество, содержат свободно движущиеся элементарные массы, вносящие добавление в удельную теплоемкость; неупорядоченные тепловые колебания происходят, возможно, с несколько иной частотой, чем собственные колебания того же элементарного образования при оптических процессах. И, наконец, предположение о том, что рассматриваемые элементарные образования обладают независимой от энергии (температуры) частотой колебаний, несомненно является недопустимым.

Сравнение полученных здесь результатов с опытом все же представляет интерес. Поскольку речь идет только о грубом приближении, мы в соответствии с правилом Ф. Неймана — Коппа предположим, что каждый элемент, даже с аномально малой удельной теплоемкостью, во всех своих твердых соединениях вносит один и тот же вклад в молекулярную удельную теплоемкость. Значения удельных атомных теплоемкостей, приведенные ниже в табл. 1, взяты из учебника химии Роско. Заметим, что все

Таблица 1

Элемент	Удельная атомная теплоемкость	$\lambda_{\text{выч}}$, *мк*
S и P	5,4	42
F	5	33
O	4	21
Si	3,8	20
B	2,7	15
H	2,3	13
C	1,8	12

элементы с аномально малой атомной теплоемкостью имеют также малый атомный вес; с нашей точки зрения этого и следовало ожидать, так как, при прочих равных условиях, малым атомным весам соответствуют большие частоты колебаний. В последнем столбце таблицы приведены значения λ в микронах, полученные из этих эмпирических значений теплоемкости с помощью указанного выше соотношения между x и c в предположении, что оно выполняется при $T = 300°$.

Приведем еще некоторые данные из таблиц Ландольта и Бёрнштейна (табл. 2) по инфракрасным собственным колебаниям (металлическое отражение, остаточные лучи) некоторых прозрачных твердых тел. Во втором столбце табл. 2 приведены наблюдаемые значения λ; в третьем столбце ($\lambda_{выч}$) помещены значения λ, взятые из табл. 1 для атомов с аномально малой удельной теплоемкостью; для остальных атомов должно выполняться неравенство $\lambda > 48$ *мк.*

В табл. 2 NaCl и KCl содержат только атомы с нормальной удельной теплоемкостью; действительно, длина волн их инфракрасных колебаний больше 48 *мк.* Остальные вещества содержат только атомы с аномально малой теплоемкостью (исключая Ca); собственные частоты этих веществ на самом деле лежат между 4,8 *мк* и 48 *мк.* Длины волн λ, определяемые теоретически из удельных теплоемкостей, в общем заметно больше, чем наблюдаемые. Эти отклонения, вероятно, можно объяснить сильной зависимостью частоты собственных колебаний элементарного образования от энергии. Как бы то ни было, согласие между наблюдаемыми и вычисленными значениями λ как по порядку следования, так и по величине заслуживает серьезного внимания.

Таблица 2

Элемент	$\lambda_{набл}$, *мк*	$\lambda_{выч}$, *мк*
CaF_2	24; 31,6	33; >48
NaCl	51,2	>48
KCl	61,2	>48
$CaCO_3$	6,7; 11,4; 29,4	12; 21; >48
SiO_2	8,5; 9,0; 20,7	20; 21

Применим теперь эту теорию к алмазу. Его инфракрасная частота неизвестна, но, пользуясь изложенной здесь теорией, ее можно вычислить, зная молекулярную удельную теплоемкость c для одного значения T;

соответствующее значение x можно непосредственно определить по кривой, и отсюда по соотношению $(TL/\beta\lambda) = x$ — значение λ.

Я воспользуюсь экспериментальными данными Г. Ф. Вебера, приведенными в таблицах Ландольта и Бёрнштейна (см. табл. 3).

Таблица 3

T, °K	c	x	T, °K	c	x
222,4	0,762	0,1679	413,0	2,661	0,3117
262,4	1,146	0,1980	479,0	3,280	0,3615
283,7	1,354	0,2141	520,0	3,361	0,3924
306,4	1,582	0,2312	879,7	5,290	0,6638
331,3	1,838	0,2500	1079,7	5,387	0,8147
358,5	2,118	0,2705	1258,0	5,507	0,9493

Для $T = 331{,}3°$ имеем $c = 1{,}838$; отсюда указанным методом получается $\lambda = 11{,}0$ *мк*. Принимая это значение, из значений x, приведенных в третьем столбце таблицы, по формуле $x = (TL/\beta\lambda)$ находим $\beta = 4{,}68 \cdot 10^{-11}$.

Точки, абсциссы которых равны этим значениям x, а указанные в табл. 3 ординаты равны экспериментально найденным Вебером значениям c, должны лежать на изображенной выше (см. рисунок) кривой (x, c). Мы нанесли эти точки на график (в виде кружков); они действительно лежат почти на кривой. Таким образом, мы должны предполагать, что элементарными носителями теплоты в алмазе являются почти монохроматические образования.

Итак, согласно данной теории следует ожидать, что при $\lambda = 11$ *мк* алмаз имеет максимум поглощения.

Берн, ноябрь 1906 г.

Поступила 9 ноября 1906 г.

Этой работой положено начало современной теории теплоемкости. Так как простая модель колебаний с одной частотой не согласуется с опытом, Эйнштейн в более поздней работе (статья 29) вводит в теорию непрерывный спектр частот.

12

ПОПРАВКА К МОЕЙ РАБОТЕ «ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАНКА И Т. Д.» *

В названной выше работе[1], опубликованной в этом году в январском номере, я писал: «Согласно исследованиям Друде, эти собственные частоты следует приписать самим тяжелым атомам (атомарным ионам). Таким образом, носителями тепла в твердых телах (изоляторах) скорее всего являются только положительные атомные ионы».

Это положение нельзя поддерживать по двум причинам. Во-первых, следует предположить существование не только положительных, но и отрицательных атомарных ионов. Во-вторых же — и это самое главное,— из исследований Друде не вытекает, что всякое колеблющееся элементарное образование, выступающее в роли носителя тепла, непременно обладает электрическим зарядом. Таким образом, из существования области поглощения, вероятно, можно (при указанных ограничениях) сделать вывод о существовании некоторого вида элементарных образований, вносящих в удельную теплоемкость добавление с характерной зависимостью от температуры; однако обратное заключение будет незаконным, так как весьма вероятно, что могут существовать незаряженные носители тепла, не участвующие в оптических явлениях. Этого следует ожидать в особенности в случае химически не связанных атомов.

Поэтому содержащийся в последнем утверждении работы вывод, полученный из рассмотрения удельной теплоемкости алмаза, также является неправильным. Это утверждение должно гласить:

«Итак, согласно теории следует ожидать, что либо алмаз имеет максимум поглощения при $\lambda = 11$ *мк*, либо в алмазе вообще нет обнаруживаемой оптически инфракрасной собственной частоты».

Поступила 3 марта 1907 г.

* *Berichtigung zu meiner Arbeit «Die Plancksche Theorie der Strahlung etc.».* Ann. Phys., 1907, 22, 800.

[1] Статья 11.

13

О ГРАНИЦЕ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕОРЕМЫ О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ И О ВОЗМОЖНОСТИ НОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ КВАНТОВ*

Предположим, что состояние физической системы в смысле термодинамики определено параметрами λ, μ и т. д. (например, показаниями термометра, длиной или объемом тела, количеством вещества известного рода в одной фазе). Если эта система не взаимодействует с другими системами — что мы будем предполагать,— то согласно термодинамике равновесие наступает при таких значениях параметров λ_0, μ_0 и т. д., при которых значение энтропии S системы будет максимальным. Но с точки зрения молекулярной теории теплоты это утверждение является не точным, а лишь приближенным; согласно этой теории даже при температурном равновесии параметр λ не имеет постоянного значения, но нерегулярно колеблется около значения λ_0, причем заметные отклонения от λ_0 встречаются, конечно, крайне редко.

Теоретическое исследование статистического закона, которому подчиняются эти флуктуации, на первый взгляд требуют определенных предположений о картине молекулярного движения. Однако это не так. Напротив, в основном достаточно применить известное соотношение Больцмана, связывающее энтропию S и статистическую вероятность состояния. Как известно, это соотношение предполагает

$$S = \frac{R}{N} \ln W,$$

где R — универсальная газовая постоянная и N — число молекул в граммэквиваленте.

Рассмотрим состояние системы, в котором параметр λ имеет значение $\lambda_0 + \varepsilon$, почти не отличающееся от λ_0. Чтобы привести параметр λ обратимым образом от значения λ_0 к значению λ при постоянной энергии E, необ-

* *Über die Gültigkeitsgrenze des Satzes vom thermodynamischen Gleichgewicht und über die Möglichkeit einer neuen Bestimmung der Elementarquanta.* Ann. Phys., 1907, **22**, 569—572.

ходимо совершить над системой работу A и отнять соответствующее количество тепла. В соответствии с термодинамикой имеем

$$A = \int dE - \int T\, dS,$$

или, поскольку рассматриваемое изменение бесконечно мало и $\int dE = 0$,

$$A = -T(S - S_0).$$

Но, с другой стороны, в силу связи между энтропией и вероятностью состояния находим

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln \frac{W}{W_0}.$$

Из двух последних соотношений следует:

$$A = -\frac{RT}{N} \ln \frac{W}{W_0},$$

или

$$W = W_0 e^{-\frac{N}{RT} A}.$$

Этот результат является не вполне точным, так как говорить можно, собственно, не о вероятности некоего состояния, а только о вероятности некоторой области состояний. Заменяя найденное соотношение равенством

$$dW = \text{const}\; e^{-\frac{N}{RT} A}\, d\lambda,$$

мы получаем точный закон. Произвол, состоящий в том, что мы ввели в это равенство дифференциал параметра λ, а не какой-либо функции λ, на наш результат не влияет.

Положим теперь $\lambda = \lambda_0 + \varepsilon$ и ограничимся случаем, когда A допускает разложение в ряд по положительным степеням ε и когда только первый неисчезающий член этого ряда дает заметный вклад в показатель при таких значениях ε, для которых показательная функция еще заметно отличается от нуля. Итак, полагая $A = a\varepsilon^2$, мы получаем

$$dW = \text{const}\; e^{-\frac{N}{RT} a\varepsilon^2}\, d\varepsilon.$$

Таким образом, в этом случае отклонения ε подчиняются закону случайных ошибок. Для среднего значения работы A получается

$$\bar{A} = \frac{1}{2} \frac{R}{N} T.$$

Следовательно, квадрат флуктуации ε параметра λ в среднем имеет такую величину, что внешняя работа A, которую в случае строгой применимости термодинамики следовало бы приложить, чтобы изменить параметр λ при постоянной энергии системы от значения λ_0 до $\lambda_0 + \sqrt{\overline{\varepsilon^2}}$, равна $^1/_2\,(R/N)\;T$ (т. е. равна одной трети средней кинетической энергии атома).

Заменяя R и N их численными значениями, получаем приближенно

$$\bar{A} = 10^{-16} T.$$

Применим теперь найденный результат к коротко замкнутому конденсатору с емкостью c (измеренной электростатически). Если $\sqrt{\overline{p^2}}$ означает напряжение (электростатическое), возникающее в среднем на конденсаторе вследствие хаотического молекулярного движения, то имеем

$$\bar{A} = \frac{1}{2} c\overline{p^2} = 10^{-16} T.$$

Предположим, что конденсатор воздушный и что он состоит из двух вдвинутых друг в друга систем пластин по 30 штук в каждой. Расстояние каждой пластины от ближайшей пластины другой системы пусть будет в среднем 1 *мм*. Площадь пластин пусть будет 100 *см*^{2}. Тогда емкость c составит около 5000. При комнатной температуре мы получим

$$\sqrt{\overline{p^2_{\text{стат}}}} = 3{,}4 \cdot 10^{-9}.$$

В вольтах это напряжение составит

$$\sqrt{\overline{p^2_{\text{вольт}}}} = 10^{-6}.$$

Предположим, что обе системы пластин подвижны и могут быть полностью выдвинуты одна из другой; тогда величину емкости в выдвинутом состоянии можно сделать равной 10. Обозначая через π разность потенциалов после выдвижения, имеем

$$\sqrt{\overline{\pi^2}} = 10^{-6} \frac{5000}{10} = 0{,}0005 \text{ (вольт)}.$$

Таким образом, замкнув накоротко конденсатор при вдвинутом положении пластин и выдвинув затем пластины после размыкания, мы получим между системами пластин разности потенциалов около половины милливольта.

По моему мнению, не исключено, что эти разности потенциалов можно измерить. В случае, если названные металлические части можно электрически соединять и разъединять, не вызывая при этом появления других *случайных* разностей потенциалов такого же порядка величины, цели можно достичь, комбинируя рассмотренный пластинчатый конденсатор с мультипликатором. Тогда в области электричества существовало бы родственное броуновскому движению явление, которое можно было бы использовать для определения величины N.

Берн, декабрь 1906 г.

Поступила 12 декабря 1906 г.

14

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О БРОУНОВСКОМ ДВИЖЕНИИ *

Ввиду появившегося недавно в «Zeitschrift für Elektrochemie» исследования Сведберга [1] о движении взвешенных частиц я считаю уместным указать на некоторые свойства этого движения, требуемые молекулярной теорией теплоты. Я надеюсь, что настоящие замечания несколько облегчат физикам, занимающимся экспериментальными исследованиями этого вопроса, интерпретацию опытных материалов и сравнение их с теорией.

1. Молекулярная теория теплоты позволяет вычислить среднее значение мгновенной скорости, которой обладает частица при абсолютной температуре T. Именно, кинетическая энергия движения центра тяжести частицы не зависит ни от размеров и свойств частицы, ни от свойств окружающей ее среды, например жидкости, в которой частица взвешена; эта энергия равна кинетической энергии молекулы одноатомного газа. Следовательно, средняя скорость $\sqrt{\overline{v^2}}$ частицы с массой m определяется из равенства

$$m\frac{\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}\frac{RT}{N},$$

где $R = 8{,}31 \cdot 10^7$, T — абсолютная температура и N — число молекул в одной грамм-молекуле (около $6 \cdot 10^{23}$). Вычислим $\sqrt{\overline{v^2}}$, а также и другие величины, которые появляются впоследствии, для частиц коллоидного раствора платины, исследованного Сведбергом. Полагая для этих частиц

---

* *Theoretische Bemerkungen über die Brownsche Bewegung.* Zs. Elektrochem., 1907, 13, 41—42. (Перевод помещен в сборнике «Броуновское движение». Л., 1936. — *Ред.*).

[1] Th. Svedberg. Zs. Elektrochem., 1906, 12, 853, 910.— *Прим. ред.*

$m = 2{,}5 \cdot 10^{-15}$, получаем при $T = 292$:

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{mN}} = 8{,}6 \text{ см/сек.}$$

2. Посмотрим теперь, можно ли надеяться в действительности наблюдать такую огромную скорость у взвешенной частицы.

Если бы мы ничего не знали о молекулярной теории теплоты, мы ожидали бы примерно следующее. Допустим, что частице, взвешенной в жидкости, сообщается некоторая скорость посредством импульса, действующего на частицу извне; благодаря трению жидкости эта скорость быстро затухает. Мы пренебрегаем инерцией жидкости; тогда сопротивление, испытываемое частицей, движущейся со скоростью v, равно $6\pi kPv$, где k означает коэффициент вязкости жидкости, а P — радиус частицы. Мы получаем уравнение:

$$m\frac{dv}{dt} = -6\pi kPv.$$

Отсюда, для времени ϑ, в течение которого скорость уменьшается до одной десятой своей первоначальной величины, получается:

$$\vartheta = \frac{m}{0{,}434 \cdot 6\pi kP}.$$

Для упомянутой выше частицы платины (в воде) имеем $P = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ *см* и $k = 0{,}01$; отсюда получается [1]

$$\vartheta = 3{,}3 \cdot 10^{-7} \text{ сек.}$$

Возвращаясь к молекулярной теории теплоты, мы несколько видоизменим это рассуждение. Именно, мы должны также и теперь допустить, что частица благодаря трению в течение весьма короткого времени ϑ почти полностью теряет первоначальную скорость. Однако одновременно мы должны допустить, что в течение этого же времени благодаря процессу, обратному внутреннему трению, частица получает все новые и новые импульсы, так что ее скорость сохраняется и равна в среднем $\sqrt{\overline{v^2}}$. Но так как величина и направление этих импульсов, как мы себе представляем, (почти) не зависят от первоначального направления движения и скорости частицы, то мы должны заключить, что скорость и направление движения частицы изменяются очень сильно и совершенно неправильным образом уже за чрезвычайно короткий промежуток времени ϑ.

[1] Для «микроскопических» частиц ϑ значительно больше, так как при прочих равных условиях оно пропорционально квадрату радиуса частицы.

Поэтому невозможно, по крайней мере для ультрамикроскопических частиц, определить $\sqrt{\overline{v^2}}$ путем наблюдений.

3. Ограничиваясь исследованием пути или, выражаясь точнее, изменений положения в течение времени τ, значительно большего чем ϑ, имеем согласно молекулярной теории теплоты

$$\sqrt{\overline{\lambda_x^2}} = \sqrt{\tau} \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi k P}},$$

если через λ_x обозначить изменение координаты x частицы за время τ. Средней скоростью за промежуток времени τ можно назвать величину

$$\frac{\sqrt{\overline{\lambda_x^2}}}{\tau} = \frac{w}{\sqrt{\tau}},$$

где для краткости мы положили

$$\sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi k P}} = w.$$

Однако эта средняя скорость тем больше, чем меньше τ; до тех пор пока τ велико по сравнению с ϑ, она при уменьшении τ не стремится ни к какому пределу.

Так как наблюдатель никогда не может заметить отрезков пути, проходимых в произвольно малые промежутки времени (каким бы он методом ни пользовался и какими бы средствами он ни располагал), то он всегда будет принимать за *мгновенную* какую-то среднюю скорость. Ясно, однако, что определенная таким образом скорость не соответствует никакому объективному свойству исследуемого движения, по крайней мере, если теория соответствует действительности.

Берн, январь 1907 г.

1908

15

НОВЫЙ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА *

Как известно, чувствительным электростатическим квадрантным электрометром можно измерять напряжения до 10^{-6} вольт, если подавать на иглу достаточно большой вспомогательный потенциал. Однако повышение этого вспомогательного потенциала приводит не к увеличению, а к уменьшению чувствительности прибора в случае измерения *количеств электричества*. Чем выше потенциал иглы, тем меньше отклонение, вызываемое данным количеством электричества. В случае, если потенциал иглы велик по сравнению с разностью напряжений между квадрантами, отклонение зависит только от произведения напряжения на подведенное количество электричества, а значит, от подведенной электрической энергии, и энергия, необходимая для создания отклонения, должна черпаться из энергии исследуемой системы. Этим обстоятельством ограничивается предельная практически достижимая чувствительность квадрантного электрометра и аналогичных приборов по отношению к измерению количеств электричества или энергии.

Можно, однако, сконструировать измерительные приборы, в которых энергия, требующаяся для создания отклонения, будет черпаться не из системы, подвергаемой измерению, а из вспомогательного источника энергии, так что упомянутый практический предел чувствительности окажется, вероятно, превышенным. Ниже описывается схема индукционной машины, которая, по-моему, позволит достичь этой цели.

Возьмем два проводника A_1 и A_1' (см. рис. 1), мимо которых движутся жестко связанные друг с другом, например прикрепленные к колесику, металлические листочки B. Пусть эти листочки имеют контактные штифты b,

* *Eine neue elektrostatische Methode zur Messung kleiner Elektrizitätsmengen.* Phys, Zs. 1908, 9, 216—217.

которые могут касаться неподвижных контактных пружин K_1 или K_1'. Заземлим K_1, а K_1' соединим проводником с A_1'.

Будем теперь поддерживать на A_1 постоянный положительный потенциал P_1. Когда проходящий листок касается пружины K, электрический заряд, находящийся на A_1, индуцирует на b противоположный заряд $-e$. Когда этот листок подходит к A_1' и касается K_1', он отдает отрицательный заряд проводнику A_1'. Каждый проходящий листок будет изменять таким путем количество электричества, находящееся на A_1', до тех пор, пока не наступит стационарное состояние. Обозначая через P_1' абсолютное значение отрицательного потенциала, которым обладает A_1' в стационарном состоянии, мы имеем

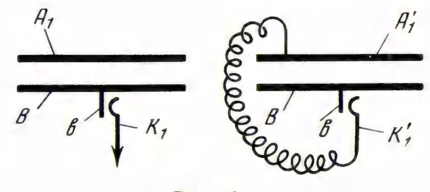


Рис. 1.

$$\frac{P_1'}{P_1} = a_1,$$

где a_1 означает независимую от P_1 постоянную, или коэффициент преобразования. Если A_1 и A_1' имеют форму листочков, то a_1 будет правильной дробью. Если же мы придадим A_1 и A_1' форму скобы, в момент контактирования охватывающей листочки B с обеих сторон, то можно легко получить, что $a_1 > 1$, например $a_1 = 10$. Ниже это будет предполагаться.

Представим себе теперь много таких элементов, включенных последовательно, как показано на следующей схеме (см. рис. 2). Вторичный проводник A_1' первого элемента соединяется с первичным проводником A_2 второго элемента, вторичный проводник A_2' второго элемента — с первичным проводником A_3 третьего элемента и т. д. Вторичный проводник последнего элемента подсоединяется к электрометру V.

Если теперь подвести к первичному проводнику A_1 определенное напряжение P_1, то через некоторое время все устройство достигнет стационарного состояния. Тогда будут выполняться следующие уравнения:

$$P_2 = P_1' = P_1a_1,$$
$$P_3 = P_2' = P_2a_2 = P_1a_1a_2,$$
$$P_3' = P_3a_3 = P_1a_1a_2a_3.$$

В случае если все n элементов имеют одинаковый коэффициент трансформации a,

$$P_n' = P_1a^n.$$

Очевидно, что энергия, сообщаемая подвижной системе электрометра, черпается из механической энергии, сообщенной листочкам B, а не из подключенной к листочкам B системы, подлежащей измерению. Предельная чувствительность процесса ограничивается только внешними источниками ошибок, так как, увеличивая n, можно сделать a^n как угодно большой величиной.

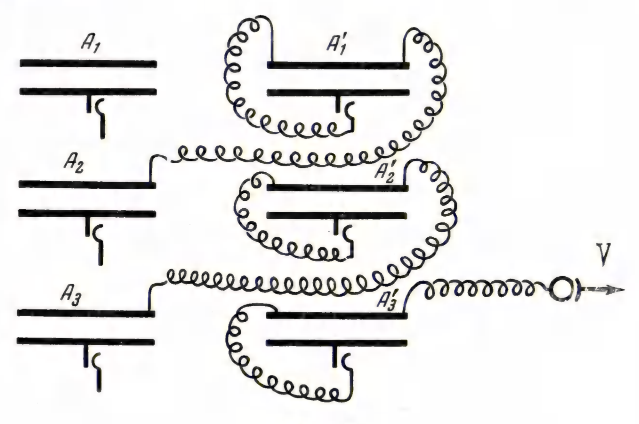


Рис. 2.

Все устройство можно, конечно, сделать двухполюсным. Тогда каждый элемент будет содержать два первичных и два вторичных проводника.

Поскольку повышение чувствительности электростатических методов измерений имеет большое значение для исследования радиоактивности, я надеюсь, что кто-нибудь из физиков заинтересуется этим предложением. Я охотно сообщу ему свои дальнейшие соображения по этому вопросу. Изложенный план возник в ходе размышлений о том, каким образом можно было бы обнаружить и измерить требуемые молекулярной теорией теплоты спонтанные заряды проводников [1], возникающие по причинам, аналогичным броуновскому движению. Я надеюсь, что изложенные здесь предложения приближают решение и этой проблемы.

Берн, 13 февраля 1908 г.

Поступила 15 февраля 1908 г.

[1] A. Einstein. Ann. Phys., 1907, **22**, 569. (Статья 13).

16

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ *

Профессор Г. Лоренц во время одной из бесед со мной заметил, что многим химикам было бы полезно элементарное изложение теории броуновского движения [1]. Следуя его совету, я даю в настоящей работе простую теорию этого явления. Ход рассуждений вкратце таков. Прежде всего мы исследуем, как зависит процесс диффузии в слабом недиссоциированном растворе от распределения в нем осмотического давления и от подвижности растворенного вещества по отношению к растворителю. Мы получим таким образом выражение для коэффициента диффузии в случае, когда молекула растворенного вещества велика по сравнению с молекулой растворителя. В это выражение входит только вязкость растворителя и диаметр растворенных молекул; никакие другие величины, зависящие от природы раствора, не входят.

Затем вместо процесса диффузии мы рассматриваем беспорядочное движение растворенных молекул и находим, каким путем можно вычислить средние характеристики этого беспорядочного движения, исходя из коэффициента диффузии, т. е. согласно предыдущему результату, из вязкости растворителя и размеров растворенных молекул. Полученный таким путем результат справедлив не только для собственно растворенных молекул, но также и для произвольных, взвешенных в жидкости небольших частичек.

---

* *Elementare Theorie der Brownschen Bewegung.* Zs. Elektrochem., 1908, **14**, 235—239. (Перевод помещен в сборнике «Броуновское движение», Л., 1936.— *Ред.*).

[1] Под броуновским движением понимают беспорядочное движение микроскопически малых частиц, взвешенных в жидкости. Ср., например, Th. Svedberg, Zs. Elektrochem., 1906, **12**, 47 и 51.

§ 1. Диффузия и осмотическое давление

Пусть цилиндрический сосуд Z (рис. 1) наполнен разбавленным раствором. Внутри сосуда пусть находится подвижный поршень K, представляющий собой полупроницаемую перегородку, разделяющую внутренность цилиндра на две части A и B. Если в A концентрация раствора больше, чем в B, то для того, чтобы поддержать его в равновесии, на поршень должна действовать внешняя сила, направленная влево; эта сила равна разности осмотических давлений, производимых растворенным веществом слева и справа от поршня. Если же эта внешняя сила не будет действовать на поршень, то под влиянием более сильного осмотического давления раствора, находящегося в A, он будет двигаться направо до тех пор, пока концентрации в A и B не выравняются. Из этого рассуждения вытекает, что именно силы осмотического давления обусловливают при диффузии выравнивание концентраций. Действительно, можно воспрепятствовать процессу диффузии, т. е. выравниванию концентраций, если разности осмотических давлений, соответствующей различию концентраций, противопоставить равную ей внешнюю силу, действующую на полупроницаемую перегородку. То, что при диффузионных процессах осмотическое давление может рассматриваться как движущая сила, давно известно. Нернст, как известно, основывал на этом свои исследования связи между подвижностью ионов, коэффициентом диффузии и электродвижущей силой концентрационных элементов.

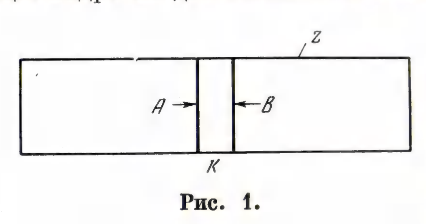


Рис. 1.

Внутри цилиндра Z (рис. 2), сечение которого мы принимаем равным единице, происходит процесс диффузии вдоль его оси. Нас интересуют прежде всего осмотические силы, вызывающие диффузионное движение растворенного вещества, находящегося между бесконечно близкими плоскостями E и E'. Слева на граничную поверхность E слоя действует сила осмотического давления p, справа на граничную поверхность E' — сила p'; таким образом, результирующая сил давления равна

$$p - p'.$$

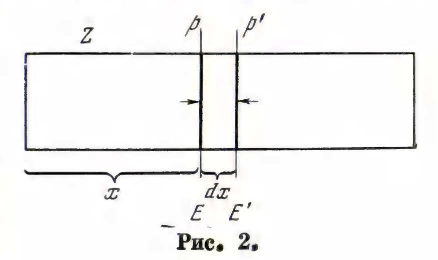


Рис. 2.

Обозначим теперь расстояние плоскости E от левого конца сосуда через x, а расстояние плоскости E; от того же конца — через $x + dx'$

тогда объем рассматриваемого слоя жидкости равен dx. Так как $p - p'$ — осмотическая сила, действующая на объем dx растворенного вещества, то

$$K = \frac{p - p'}{dx} = -\frac{p' - p}{dx} = -\frac{dp}{dx}$$

есть осмотическая сила, действующая на растворенное вещество, находящееся в единице объема. Так как, далее, осмотическое давление выражается уравнением

$$p = RT\nu,$$

где R — газовая постоянная $(8{,}31 \cdot 10^7)$, T — абсолютная температура и ν — число растворенных грамм-молекул на единицу объема, мы окончательно получаем следующее выражение для силы осмотического давления K, действующей на вещество, растворенное в единице объема:

$$K = -RT\frac{d\nu}{dx}. \tag{1}$$

Для того чтобы рассчитать теперь диффузионное движение, вызываемое этими движущими силами, необходимо еще знать, как велико сопротивление, оказываемое движению растворенного вещества со стороны растворителя. Если на молекулу действует сила k, то она сообщает молекуле скорость v, пропорциональную силе:

$$v = \frac{k}{\mathfrak{R}}, \tag{2}$$

где $\mathfrak{R}$ — постоянная, которую мы назовем сопротивлением трения для молекулы. В общем случае это сопротивление не поддается теоретическому учету. Однако, если растворенную молекулу представить приближенно в виде шарика, большого по сравнению с молекулой растворителя, то сопротивление трения для растворенной молекулы может быть определено по методам обычной гидродинамики, не учитывающей молекулярной структуры жидкости. В области применимости обычной гидродинамики для шара, движущегося в жидкости, справедливо соотношение (2), причем надо положить

$$\mathfrak{R} = 6\pi\eta\rho. \tag{3}$$

Здесь η — коэффициент вязкости жидкости и ρ — радиус шара. Если допустить, что молекулы растворенного вещества приближенно имеют сферическую форму и велики по сравнению с молекулами растворителя, то формула (3) может быть применена к отдельным растворенным молекулам.

Мы можем теперь вычислить количество растворенного вещества, диффундирующего через поперечное сечение цилиндра в единицу времени. Пусть в единице объема находится ν грамм-молекул, т. е. νN молекул, где N — число молекул в одной грамм-молекуле. Если сила K распреде-

ляется на эти νN молекул, находящихся в единице объема, то она сообщает им скорость, в νN раз меньшую по сравнению с той, которую она сообщила бы отдельной молекуле, если бы она действовала только на нее. Поэтому, принимая во внимание соотношение (2), получаем такое выражение для скорости v, сообщаемой νN молекулам силой K:

$$v = \frac{1}{\nu N}\frac{K}{\mathfrak{R}}.$$

В данном случае K равна вычисленной выше осмотической силе, действующей на νN молекул единицы объема; таким образом, пользуясь равенством (1), мы получаем отсюда

$$v\nu = -\frac{RT}{N}\frac{1}{\mathfrak{R}}\frac{d\nu}{dx}. \tag{4}$$

Здесь в левой части уравнения стоит произведение концентрации ν растворенного вещества на скорость, с которой движется растворенное вещество в процессе диффузии. Таким образом, это произведение представляет собой количество растворенного вещества (в грамм-молекулах), прошедшее в процессе диффузии через единицу сечения за одну секунду. Поэтому множитель при $d\nu/dx$ в правой части этого уравнения[2] представляет не что иное, как коэффициент диффузии D рассматриваемого раствора. Таким образом, вообще имеем:

$$D = \frac{RT}{N}\frac{1}{\mathfrak{R}}; \tag{5}$$

в случае же, если диффундирующие молекулы можно считать сферическими и большими по сравнению с молекулами растворителя, согласно формуле (3)

$$D = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi\eta\rho}. \tag{5a}$$

В последнем случае коэффициент диффузии не зависит, таким образом, от каких-либо постоянных, характеризующих данное вещество, кроме вязкости η растворителя и радиуса ρ молекулы[3].

[2] Заметим, что численное значение коэффициента диффузии не зависит от единицы измерения концентрации.

[3] Это соотношение позволяет вычислить приближенно радиус (большой) молекулы по ее коэффициенту диффузии, если последний считается известным; именно

$$\rho = \frac{RT}{6\pi N\eta}\frac{1}{D},$$

где $R = 8{,}31\cdot 10^7$ и $N = 7\cdot 10^{23}$. Численное значение N известно еще не точно, примерно с точностью 50%. Это соотношение может быть использовано для определения приближенных размеров молекул в коллоидных растворах.

§ 2. Диффузия и беспорядочное движение молекул

Молекулярная теория теплоты дает нам новую точку зрения на процесс диффузии. Беспорядочный процесс движения, каким мы должны представлять себе теплоту, содержащуюся в веществе, приводит к тому, что отдельные молекулы жидкости меняют свои места хаотическим образом. Это, так сказать, бесцельное блуждание молекул растворенного вещества в растворе ведет к тому, что первоначальное неравномерное распределение концентрации растворенного вещества постепенно уступает место равномерному.

Исследуем несколько подробнее этот процесс, при этом мы опять ограничимся рассмотренным в § 1 случаем, когда принимается во внимание диффузия только в одном направлении, именно в направлении оси цилиндра Z (ось X). Представим себе, что в некоторый определенный момент времени t координаты x всех растворенных молекул нам известны и точно так же в момент времени $t + \tau$, где τ — столь малый промежуток времени, что соотношения концентраций нашего раствора изменяются за этот промежуток очень мало. Пусть в течение этого промежутка времени τ, вследствие хаотического теплового движения, координата x первой молекулы изменится на некоторую величину Δ_1, второй — на Δ_2 и т. д. Одни из этих перемещений Δ_1, Δ_2 и т. д. будут частью отрицательны (направлены влево), другие — положительны (направлены вправо). Далее, величина этих перемещений у отдельных молекул будет различна. Однако ввиду того, что раствор является разбавленным, как это предполагалось выше, эти перемещения обусловливаются только окружающим растворителем, остальные же растворенные молекулы влияют лишь в незначительной степени; поэтому эти перемещения Δ в различных по концентрации частях раствора в *среднем* будут одинаковой величины и столь же часто будут положительными, как и отрицательными.

Определим теперь количество вещества, диффундирующего через единицу поперечного сечения нашего раствора за время τ, если считать известными величины перемещений Δ в направлении оси цилиндра, испытываемых в среднем растворенными молекулами. Для упрощения расчета будем считать, что все молекулы испытывают перемещение одинаковой величины Δ, а именно половина молекул — перемещение $+\Delta$ (т. е. направо), и половина — перемещение $-\Delta$ (т. е. налево). Мы заменим таким образом отдельные перемещения Δ_1, Δ_2,... и т. д. их средним значением Δ.

В силу нашего упрощающего предположения, через плоскость E нашего цилиндра (рис. 3) за время τ могут пройти слева направо только те молекулы, которые к началу этого промежутка τ находились влево от E и притом на расстоянии, меньшем Δ. Все эти молекулы находятся между

плоскостями Q_1 и E (см. рис. 3). Только половина из этих молекул испытывает перемещение $+\Delta$, и следовательно, только половина из них пройдет через плоскость E. Но половина растворенного вещества, находящегося между Q_1 и E, выраженного в грамм-молекулах, равна

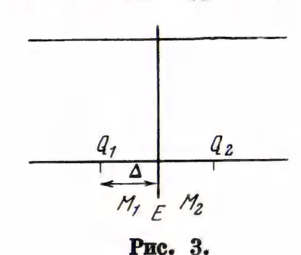


Рис. 3.

$$\frac{1}{2}\nu_1\Delta,$$

где ν_1 — средняя концентрация в объеме Q_1E, т. е. концентрация в средней плоскости M_1. Так как поперечное сечение цилиндра равно единице, то Δ равно объему, заключенному между Q_1 и E, который, будучи умножен на среднюю концентрацию, даст нам количество растворенного вещества (в грамм-молекулах), находящегося в этом объеме.

Путем аналогичного рассуждения мы получаем, что количество растворенного вещества, прошедшее за время τ справа налево через плоскость E, равно

$$\frac{1}{2}\nu_2\Delta,$$

где ν_2 — концентрация в средней плоскости M_2. Но количество вещества, диффундирующее за время τ слева направо через плоскость E, равно, очевидно, разности обоих этих значений, т. е.

$$\frac{1}{2}\Delta(\nu_1-\nu_2), \qquad (6)$$

где ν_1 и ν_2 — концентрации в двух сечениях, отстоящих друг от друга на очень малом расстоянии Δ. Снова обозначая расстояние сечения от левого конца цилиндра через x, будем иметь, согласно определению производной,

$$\frac{\nu_2-\nu_1}{\Delta}=\frac{d\nu}{dx},$$

следовательно,

$$\nu_1-\nu_2=-\Delta\frac{d\nu}{dx}.$$

Таким образом, количество вещества, диффундирующее за время τ через E, равно

$$-\frac{1}{2}\Delta^2\frac{d\nu}{dx}. \qquad (6a)$$

Следовательно, количество вещества, выраженное в грамм-молекулах, диффундирующее через E за единицу времени, равно

$$-\frac{1}{2}\frac{\Delta^2}{\tau}\frac{d\nu}{dx}.$$

Мы получили, таким образом, другое выражение для коэффициента диффузии D; он равен

$$D = \frac{1}{2}\frac{\Delta^2}{\tau}, \tag{7}$$

где Δ — средняя длина пути[4], проходимого растворенной молекулой за время τ в направлении оси x.

Разрешая равенство (7) относительно Δ, получаем:

$$\Delta = \sqrt{2D}\sqrt{\tau}. \tag{7a}$$

§ 3. Движение отдельных молекул. Броуновское движение

Приравнивая друг другу найденные значения коэффициентов диффузии в равенствах (5) и (7) и решая полученное уравнение относительно Δ, получаем:

$$\Delta = \sqrt{\frac{2RT}{N\mathfrak{R}}}\sqrt{\tau}. \tag{8}$$

Из этой формулы мы видим, что средний свободный путь, проходимый молекулой, пропорционален не времени, а корню квадратному из времени[5]. Это связано с тем, что два отрезка, проходимые последовательно в две следующие друг за другом единицы времени, не всегда складываются, но столь же часто вычитаются. Среднее перемещение молекулы, получающееся в результате беспорядочного молекулярного движения, можно вычислить по формуле (7a) из коэффициента диффузии или по формуле (8) из силы сопротивления $\mathfrak{R}$, которая противодействует вынужденному движению со скоростью $v = 1$.

Подставляя в соотношение (8) значение $\mathfrak{R}$ из равенства (3) для случая, когда растворенные молекулы имеют шарообразную форму и велики по

[4] Точнее говоря, Δ равно корню квадратному из среднего квадрата отдельных перемещений Δ_1^2, Δ_2^2 . . . и т. д.; поэтому вместо Δ мы должны были бы писать $\sqrt{\overline{\Delta^2}}$.

[5] Ср. A. Einstein. Zs. Elektrochem., 1907, 13, 41 (Статья 14).

сравнению с молекулами растворителя, мы получаем:

$$\Delta = \sqrt{\frac{RT}{N}\frac{1}{2\pi\eta\rho}}\sqrt{\tau}. \tag{8a}$$

Это соотношение позволяет вычислить среднее перемещение[6] Δ, зная температуру T, вязкость растворителя η и радиус молекулы ρ.

Согласно молекулярно-кинетическому представлению, не существует никакого принципиального различия между растворенной молекулой и взвешенной частицей. Поэтому соотношение (8а) мы должны считать справедливым также и в том случае, когда речь идет о каких угодно взвешенных шарообразных частицах.

Вычислим путь Δ, проходимый в среднем частицей с диаметром в 1 микрон в воде при комнатной температуре за 1 секунду в определенном направлении. В этом случае имеем:

$$R = 8{,}31\cdot 10^7, \qquad \eta = 0{,}0135,$$
$$T = 290, \qquad \rho = 0{,}5\cdot 10^{-4},$$
$$N = 6\cdot 10^{23}, \qquad \tau = 1.$$

Получаем

$$\Delta = 0{,}8\cdot 10^{-4}\ см = 0{,}8\ мк.$$

Это значение, благодаря небольшой точности, с которой известно число N, может заключать в себе ошибку около $\pm 25\%$.

Интересно сравнить только что вычисленное среднее перемещение для микроскопических частиц с движением растворенных молекул или ионов. Для недиссоциированного растворенного вещества, коэффициент диффузии которого известен, мы можем вычислить Δ по формуле (7а). Для сахара при комнатной температуре $D = \frac{0{,}33}{24\cdot 60\cdot 60}$. Отсюда по формуле (7а) для $\tau = 1$ получаем

$$\Delta = 27{,}6\ мк.$$

Из значений числа N и молекулярного объема твердого сахара можно заключить, что диаметр молекулы сахара будет порядка тысячной доли микрона и, таким образом, приблизительно в тысячу раз меньше диаметра рассмотренной прежде взвешенной частицы. Согласно соотношению (8а), можно поэтому ожидать, что у сахара Δ примерно в $\sqrt{1000}$ раз больше, чем у частицы с диаметром в 1 микрон. Как видно, это приблизительно так и есть.

[6] Точнее, корень квадратный из среднего значения Δ^2.

Для ионов, пользуясь скоростью их смещения, можно вычислить e на основе соотношения (8); здесь e равно количеству электричества в кулонах, проходящего через 1 *см*² в 1 *сек* при концентрации данного иона $\nu = 1$ и падении напряжения в 1 вольт на сантиметр. При этом мысленном процессе скорость движения ионов v (в сантиметрах в секунду) определяется очевидно соотношением:

$$e = v \cdot 96\,000.$$

Так как далее 1 вольт составляет 10^8 электромагнитных единиц, и заряд одного (одновалентного) иона равен $9600/N$ электромагнитных единиц, то при этом мысленном процессе на ион действует сила

$$k = \frac{10^8 \cdot 9600}{N}.$$

Подставляя это значение k и значение v из найденного выше соотношения

$$v = \frac{e}{96\,000}$$

в равенство (2), получаем

$$\mathfrak{R} = \frac{k}{v} = \frac{10^8 \cdot 9\,600 \cdot 96\,000}{eN}.$$

Эта формула при обычном определении e справедлива также и для многовалентных ионов. Подставляя это значение $\mathfrak{R}$ в формулу (8), получаем:

$$\Delta = 4{,}25 \cdot 10^{-4} \sqrt{eT\tau}.$$

Для комнатной температуры и $\tau = 1$ эта формула дает:

Ион	e	Δ, *мк*
H	300	125
K	65	58
$C_{10}H_{24}N$	24	35

Поступила 1 апреля 1908 г.

1909

17

К СОВРЕМЕННОМУ СОСТОЯНИЮ ПРОБЛЕМЫ ИЗЛУЧЕНИЯ*

В последнее время Г. А. Лоренц[1], Джинс[2] и Ритц[3] выступили в этом журнале с изложением своих взглядов на эту чрезвычайно важную проблему, что облегчает критическое осмысление ее современного состояния. Считая полезной дискуссию ученых, серьезно занимающихся этой проблемой, даже если она и не приведет к окончательному результату, я хочу сказать следующее.

1. Известные до настоящего времени законы электродинамики проще всего выражаются в форме дифференциальных уравнений Максвелла — Лоренца в частных производных. Уравнения в форме, содержащей функции запаздывающего аргумента, я рассматриваю, в противоположность Ритцу [3], только как вспомогательные математические формулы. Меня принуждает к этому прежде всего то обстоятельство, что эти уравнения не включают в себя закон сохранения энергии; в том же, что закон этот выполняется строго, сомневаться, по-моему, не следует, пока не будут найдены веские аргументы для отказа от этого путеводного закона. Правильно, конечно, что уравнения Максвелла для пустого пространства сами по себе не говорят ничего о том, что они изображают лишь промежуточную конструкцию; но точно то же самое, как известно, можно сказать и об уравнениях движения Ньютона, равно как и о всякой теории, которая должна быть дополнена другими теориями, чтобы дать единую картину комплекса явлений. Дифференциальные уравнения Максвелла тем и отличаются от уравнений, содержащих функции запаздывающего аргумента, что в каждое мгновение и во всякой неускоренной системе координат они дают выражение

---

* *Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems.* Phys. Zs., 1909, 10, 185—193.

[1] H. A. Lorentz. Phys. Zs., 1908, 9, 562.
[2] J. H. Jeans. Phys. Zs., 1908, 9, 853.
[3] W. Ritz. Phys. Zs., 1908, 9, 903.

для энергии и количества движения рассматриваемой системы. В теории, оперирующей с функциями запаздывающего аргумента, мгновенное состояние системы вообще нельзя описать, не используя для этого предшествующих состояний. Если, например, источник света A испустил световой сигнал в сторону экрана B, но этот сигнал еще не достиг экрана B, то согласно теориям, оперирующим с запаздывающими силами, световой сигнал представлялся бы только с помощью явлений, происходивших ранее в излучающем теле при испускании света. Тогда энергию и количество движения — если только вообще не отказываться от этих величин — пришлось бы изображать в виде интегралов по времени.

Но Ритц как раз и утверждает, что опыт принуждает нас отказаться от дифференциальных уравнений и заставляет ввести запаздывающие потенциалы. Однако, на мой взгляд, его доводы нельзя признать убедительными.

Если мы положим вместе с Ритцем

$$f_1 = \frac{1}{4\pi}\int \frac{\varphi\left(x', y', z', t - \frac{r}{c}\right)}{r}\, dx'\, dy'\, dz'$$

и

$$f_2 = \frac{1}{4\pi}\int \frac{\varphi\left(x', y', z', t + \frac{r}{c}\right)}{r}\, dx'\, dy'\, dz',$$

то как f_1, так и f_2 будут решениями уравнения

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} - \Delta f = \varphi(x, y, z, t),$$

а значит, и

$$f_3 = a_1 f_1 + a_2 f_2$$

тоже будет решением при условии $a_1 + a_2 = 1$. Однако неверно, что решение f_3 является *более общим*, чем f_1, и что, полагая $a_1 = 1$, $a_2 = 0$, мы совершаем переход к частному случаю. Когда полагают

$$f(x, y, z, t) = f_1,$$

то при этом вычисляют электромагнитное действие в точке x, y, z из тех движений и конфигураций электрических зарядов, которые существовали до момента времени t. Полагая же

$$f(x, y, z, t) = f_2,$$

используют для определения указанного электромагнитного действия такие движения и конфигурации, которые происходят после момента времени t.

В первом случае электромагнитное поле вычисляют по совокупности процессов испускания, во втором — по совокупности процессов поглощения. Если процесс происходит в замкнутом (конечном) пространстве, его можно описывать как равенством

$$f = f_1,$$

так и

$$f = f_2.$$

Если же рассматривается поле, распространяющееся из конечного объема в бесконечность, то можно, казалось бы, использовать только равенство

$$f = f_1,$$

потому что при этом *не учитываются* процессы поглощения. Но здесь мы встречаемся с парадоксом бесконечности. Всегда возможно пользоваться любым из двух равенств, так же как можно мысленно удалять поглощающее тело. Значит, нельзя сделать вывод, что решение $f = f_1$ является более специальным, чем решение $a_1f_1 + a_2f_2$, где $a_1 + a_2 = 1$.

То обстоятельство, что тело «не получает энергию из бесконечности без того, чтобы какое-нибудь другое тело не потеряло соответствующий квант энергии», на мой взгляд, также не может служить аргументом. Прежде всего, если придерживаться опыта, можно говорить не о бесконечности, а лишь о пространствах, расположенных вне рассматриваемого объема. Но, кроме того, из ненаблюдаемости подобного процесса утверждать о необратимости электромагнитных *элементарных* явлений можно не с бóльшим правом, чем обосновывать необратимость элементарных движений атомов с помощью второго начала термодинамики.

2. Мнению Джинса можно противопоставить утверждение о том, что применять общие результаты статистической механики к полости, заполненной излучением, по-видимому, недопустимо. Однако закон, выведенный Джинсом, можно получить также следующим образом[4].

Ион, осциллирующий около положения равновесия вдоль оси X, излучает и поглощает, по теории Максвелла, в единицу времени в среднем равные количества излучения только в том случае, когда между средней колебательной энергией $\overline{E}_\nu$ и плотностью энергии излучения ρ_ν при собственной частоте осциллятора ν существует соотношение

$$\overline{E}_\nu = \frac{c^3}{8\pi\nu^2}\,\rho_\nu, \tag{1}$$

где c — скорость света. Если осциллирующий ион может взаимодействовать также с молекулами газа (или вообще с системой, описываемой моле-

[4] Ср. A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 133 (Статья 7).

кулярной теорией), то при условии, что в среднем через осциллятор не переносится энергия от газа в пространство с излучением, в соответствии с молекулярной теорией теплоты с необходимостью должно выполняться равенство

$$\overline{E}_\nu = \frac{RT}{N}, \qquad \text{(II)}$$

где R — универсальная газовая постоянная, N — число атомов в одном грамм-атоме, T — абсолютная температура [5].

Из этих двух соотношений следует

$$\rho_\nu = \frac{R}{N}\frac{8\pi}{c^3}\nu^2 T, \qquad \text{(III)}$$

что в точности совпадает с законом, найденным также Джинсом и Г. А. Лоренцом [6].

3. По моему мнению, нельзя сомневаться в том, что наши современные теоретические представления с необходимостью приводят к закону, защищаемому Джинсом. Но с не меньшей уверенностью можно утверждать, что формула (III) противоречит опыту. Почему же твердые тела испускают видимый свет, начиная лишь с определенной, довольно резко ограниченной температуры? Почему всё вокруг не заполнено ультрафиолетовым излучением, если оно все же испускается при обычной температуре? Как можно сохранять долгое время в кассетах высокочувствительные фотопластинки, если они постоянно испускают коротковолновое излучение? Относительно дальнейших аргументов я сошлюсь на § 166 уже цитированной книги Планка. Таким образом, мы должны, пожалуй, сказать, что опыт заставляет нас отвергнуть либо соотношение (I), являющееся следствием электромагнитной теории, либо соотношение (II), выводимое из статистической механики, либо, наконец, оба эти соотношения.

4. Зададим вопрос: в каком отношении находится теория излучения Планка к указанной в пункте 2 теории, построенной на общепринятых в настоящее время теоретических основах? Ответ на этот вопрос, по-моему, затруднен тем, что Планк допускает в изложении своей теории некоторую логическую незавершенность. Сейчас я постараюсь коротко разъяснить это.

а) Придерживаясь точки зрения, что необратимость процессов в

[5] M. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 99; M. Planck. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, III. Kapitel. (Ссылка на 1-е издание. Существует русский перевод лишь с 5-го переработанного издания.— *Ред.*).

[6] Следует еще раз подчеркнуть, что это соотношение есть неизбежное следствие статистической теории теплоты. Предпринятая на стр. 178 только что цитированной книги Планка попытка поставить под сомнение общую применимость соотношения (II) покоится, как мне кажется, лишь на пробеле в трудах Больцмана, заполненном с того времени исследованиями Гиббса.

природе является только *кажущейся* и что необратимый процесс заключается в переходе к более вероятному состоянию, необходимо сначала дать определение вероятности W состояния. Единственным таким определением, которое, по-моему, стоит рассматривать, является следующее:

Пусть $A_1, A_2, \ldots, A_l$ — все состояния, в которых может находиться замкнутая система при заданной энергии, или, точнее говоря, все состояния, которые мы можем различить в такой системе с помощью некоторых вспомогательных средств. Согласно классической теории, система через некоторое время переходит в какое-то одно из этих состояний (например, A_l) и затем остается в нем (термодинамическое равновесие). Согласно же статистической теории, система все время проходит через нерегулярную последовательность состояний $A_1, \ldots, A_l$[7]. Если мы наблюдаем систему очень продолжительное время Θ, то будет существовать некоторая часть τ_ν этого времени, такая, что система в течение τ_ν и только τ_ν находится в состоянии A_ν. Отношение τ_ν/Θ будет стремиться к некоторому пределу, который мы и назовем вероятностью W рассматриваемого состояния A_ν.

Исходя из этого определения, можно показать, что для энтропии S должно выполняться соотношение

$$S = \frac{R}{N} \ln W + \text{const},$$

где константа будет одинаковой для всех состояний с равной энергией.

б) Ни Больцман, ни Планк не давали определения W. Они полагали чисто формально, что W равна числу «комплексий» рассматриваемого состояния.

Требуя теперь, чтобы эти комплексии были равновероятными, причем вероятность комплексии определяется аналогично тому, как в пункте «а» — вероятность состояния, мы приходим в точности к определению вероятности состояния, данному в «а»; нужно только ввести в определение логически необязательный элемент — «комплексию».

Хотя указанное соотношение между S и W выполняется только в том случае, если вероятность «комплексии» определяется либо указанным, либо же другим эквивалентным способом, ни Больцман, ни Планк не определяли эту вероятность. Однако Больцман все же признал, что выбранная им молекулярно-теоретическая картина предписывала вполне определенным образом сделанный им выбор «комплексий», он рассказал об этом в своей работе «О связи...», опубликованной в 1877 г. в журнале

....

[7] То, что последнее утверждение является единственно возможным, непосредственно вытекает из свойств броуновского движения.

Wiener Sitzungsberichten (стр. 404 и 405) [8]. В своей теории излучения Планк также не был свободен в выборе «комплексий». Он имел бы право записать два соотношения

$$S = \frac{R}{N} \ln W$$

и

$$W = \text{числу комплексий},$$

добавив лишь условие, что комплексии надо выбирать так, чтобы они были равновероятными в созданной им теоретической картине на основе статистического распределения. На этом пути он пришел бы к формуле, защищаемой Джинсом. Как бы ни радовался каждый физик, что Планк, к счастью, отбросил это требование, все же не следует забывать, что формула излучения Планка несовместима с теоретическими основами, из которых Планк исходил.

5. Легко видеть, каким образом можно изменить основы теории Планка для того, чтобы формула излучения Планка действительно являлась следствием теоретических основ. Я не буду приводить здесь соответствующие выводы и только сошлюсь на мои статьи по этому вопросу [9]. Результат таков: формула излучения Планка получается, если

1) придерживаться выведенного Планком из теории Максвелла соотношения (I), связывающего энергию резонатора и плотность излучения [10];

2) видоизменить статистическую теорию теплоты, введя следующую гипотезу: электрически заряженная система, которая способна, совершая колебания с частотой ν, превращать энергию излучения в энергию вещества и, наоборот, может находиться в колебательных состояниях не с произвольной энергией, а только с энергией, кратной величине $h\nu$; при этом h — постоянная, введенная Планком в его формуле излучения.

6. Так как только что предложенная модификация основ теории Планка с необходимостью ведет к глубочайшим изменениям наших физических теорий, крайне важно отыскивать по возможности простые независимые интерпретации формулы излучения Планка или закона излучения вообще,

---

[8] Ср. также L. B o l t z m a n n. Vorlesungen über Gastheorie. 1. Bd. S. 40. (См. перевод: Л. Б о л ь ц м а н. Лекции по теории газов. Ч. I, М. 1953, § 6.— *Ред.*).

[9] A. E i n s t e i n. Ann. Phys., 1906, **20**, 199 (Статья 10) и Ann. Phys., 1907, **22**, 569 (Статья 13).

[10] Это соотношение получается в том случае, если предположить, что электромагнитная теория излучения дает, по крайней мере, правильные средние по времени значения. Но, учитывая успехи теории в оптике, едва ли можно сомневаться в этом.

предполагая его известным. Ниже приводятся два подхода к этому вопросу, отличающиеся своей простотой.

Соотношение $S = \frac{R}{N} \ln W$ до сих пор применяли главным образом для того, чтобы, определив сначала на основе более или менее законченной теории величину W, вычислять затем энтропию. Но это соотношение можно использовать также и для обратной задачи — для определения статистической вероятности отдельного состояния A_ν некоторой замкнутой системы по найденным из опыта значениям энтропии S_ν. Теорию, дающую иные, чем найденные таким способом значения вероятности состояния, следует, очевидно, отвергнуть.

В опубликованной ранее работе [11], в которой я впервые изложил теорию световых квантов, уже применялся этот метод определения статистических свойств теплового излучения в замкнутой полости. Однако, поскольку там я исходил из формулы излучения Вина, справедливой только в пределе малых значений ν/T, проведу здесь аналогичное рассмотрение, которое выявит простой смысл формулы излучения Планка.

Возьмем два сообщающихся объема V и v, ограниченных диффузно отражающими стенками. Пусть в этих объемах находится тепловое излучение, частóты которого заключены в интервале $d\nu$. Пусть H и η означают энергии излучения, мгновенно находящегося соответственно в V и v. Тогда через некоторое время с известным приближением будет выполняться пропорция $\mathrm{H}_0 : \eta_0 = V : v$. В любой наперед заданный момент времени энергия η будет отклоняться от η_0 в соответствии со статистическим законом, получаемым непосредственно из соотношения между S и W и в дифференциальной форме имеющим вид

$$dW = \mathrm{const}\, e^{\frac{N}{R} S}\, d\eta.$$

Вводя обозначения Σ и σ для энтропии излучения, находящегося в двух указанных объемах, и полагая $\eta = \eta_0 + \varepsilon$, имеем

$$d\eta = d\varepsilon$$

и

$$S = \Sigma + \sigma = \Sigma_0 + \sigma_0 + \left\{\frac{d(\Sigma + \sigma)}{d\varepsilon}\right\}_0 \varepsilon + \frac{1}{2}\left\{\frac{d^2(\Sigma + \sigma)}{d\varepsilon^2}\right\}_0 \varepsilon^2 + \cdots.$$

Так как в предположении $V \gg v$

$$\left\{\frac{d(\Sigma + \sigma)}{dt}\right\}_0 = 0,$$

[11] A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 132 (Статья 7).

то предыдущее соотношение приобретает вид

$$S = \text{const} + \frac{1}{2}\left\{\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon^2}\right\}_0 \varepsilon^2 + \cdots .$$

Сохраняя первый неисчезающий член разложения, что приводит к тем меньшей ошибке, чем больше v по сравнению с кубом длины волны излучения, получаем

$$dW = \text{const}\, e^{-\frac{1}{2}\frac{N}{R}\left(\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon^2}\right)_0 \varepsilon^2} d\varepsilon.$$

Отсюда для среднего значения $\overline{\varepsilon^2}$ квадрата флуктуации энергии излучения, находящегося в объеме v, получаем

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{1}{\frac{N}{R}\left\{\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon^2}\right\}_0}.$$

Если формула для плотности излучения известна, то из нее можно вычислить σ[12]. Рассматривая формулу излучения Планка как эмпирическую, после простого вычисления получаем

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{R}{Nk}\left\{\nu h \eta_0 + \frac{c^3}{8\pi\nu^2\, d\nu}\frac{\eta_0^2}{v}\right\}.$$

Итак, мы получили легко интерпретируемое выражение для средней величины флуктуаций энергии излучения, находящегося в v. Покажем теперь, что современная теория излучения несовместима с этим результатом.

Согласно современной теории, флуктуации происходят только от того, что бесконечно большое число лучей, составляющих излучение объема v, пронизывает пространство и интерферирует между собой, создавая мгновенное значение энергии, то большее, то меньшее суммы энергий отдельных лучей, которая получилась бы в отсутствие интерференции. Таким способом можно было бы точно определить величину $\overline{\varepsilon^2}$ в результате довольно сложного математического рассмотрения. Мы ограничимся здесь простыми рассуждениями на основе анализа размерностей. Потребуем, чтобы выполнялись следующие условия:

1. Величина средней флуктуации зависит только от длины волны λ, $d\lambda$, σ и v, причем σ означает плотность излучения, отнесенную к длинам волн ($\sigma d\lambda = \rho d\nu$).

2. Так как энергии излучения в соседних интервалах длин волн и «объемы»[13] просто складываются, а соответствующие флуктуации взаимно

[12] Ср., например, соотношение (230) в многократно цитированной книге Планка.
[13] Разумеется, только в случае, когда они достаточно велики.

независимы, то величина $\overline{\varepsilon^2}$ при данных λ и ρ должна быть пропорциональна $d\lambda$ и v.

3. Величина $\overline{\varepsilon^2}$ имеет размерность квадрата энергии.

Тем самым выражение для $\overline{\varepsilon^2}$ получается полностью, с точностью до постоянного числового множителя (порядка 1). Этим способом мы получаем выражение $\sigma^2\lambda^4 v d\lambda$, которое после подстановки введенных выше переменных дает второй член только что выведенной формулы для $\overline{\varepsilon^2}$. Но только этот второй член мы и получили бы, исходя из формулы Джинса. Тогда можно было бы также приравнять отношение R/Nk постоянной величине порядка единицы, что соответствует определению элементарных квантов, данному Планком[14]. Первый же член в выражении для $\overline{\varepsilon^2}$, который для окружающего нас видимого излучения по величине намного больше второго, в современной теории не может быть получен.

Полагая вместе с Планком $R/Nk = 1$, мы увидели бы, что первый член, если бы он был единственным, дает такие флуктуации энергии излучения, как будто излучение состоит из движущихся независимо точечных квантов с энергией $h\nu$. Это можно показать простым вычислением. Напомним еще раз, что первый член дает тем больший вклад в среднюю относительную флуктуацию энергии

$$\sqrt{\frac{\overline{\varepsilon^2}}{\eta_0^2}},$$

чем меньше энергия η_0, и что величина относительной флуктуации, обусловленной первым членом, не зависит от величины объема v, в котором находится излучение; я напоминаю это, чтобы показать, как глубоко отличаются фактические статистические свойства излучения от того, что мы должны ожидать от нашей современной теории, основанной на линейных однородных дифференциальных уравнениях.

7. Выше мы вычисляли флуктуации распределения энергии, чтобы получить представление о природе теплового излучения. Теперь мы вкратце покажем, как можно прийти к вполне аналогичным результатам, вычисляя флуктуации светового давления (а значит, и количества движения).

Пусть в полом пространстве, окруженном со всех сторон веществом с абсолютной температурой T, находится зеркало, свободно движущееся нормально к своей плоскости[15]. Если мы представим себе, что зеркало

[14] В указанном выше интерференционном рассмотрении мы получили бы, конечно, $(R/Nk) = 1$.

[15] Движения зеркала, о которых здесь говорится, совершенно аналогичны так называемому броуновскому движению.

движется с некоторой скоростью с самого начала, то вследствие этого движения передняя сторона зеркала будет отражать больше излучения, чем задняя сторона; поэтому на переднюю сторону зеркала световое давление будет больше, чем на заднюю. Значит, на зеркало вследствие его движения относительно полости с излучением будет действовать сила, подобная силе трения, которая должна была бы постепенно уменьшать количество движения зеркала, если бы не существовало бы источника движения, в среднем точно компенсирующего потерю количества движения, обусловленную упомянутой силой трения. Следовательно, рассмотренным ранее беспорядочным флуктуациям энергии излучения соответствуют также беспорядочные флуктуации количества движения или действующих на зеркало со стороны излучения сил давления, которые должны привести зеркало в движение, даже если первоначально оно покоилось. Среднюю скорость зеркала можно теперь определить из соотношения между энтропией и вероятностью, а закон упомянутых сил трения — из закона излучения, предполагаемого известным. Вычисляя затем из этих двух результатов влияние флуктуаций давления, можно опять делать выводы относительно структуры излучения или, точнее говоря, относительно элементарных процессов отражения излучения от зеркала.

Обозначим через v скорость зеркала в момент времени t. Под действием упомянутой выше силы трения в следующий промежуток времени τ эта скорость уменьшается на $Pv\tau/m$, где m — масса зеркала, P — замедляющая сила, соответствующая единичной скорости зеркала. Обозначим, далее, символом Δ то изменение скорости зеркала за время τ, которое соответствует беспорядочным флуктуациям светового давления. Скорость зеркала к моменту времени $t+\tau$ будет равна

$$v - \frac{P\tau}{m} v + \Delta.$$

В качестве условия того, что в течение времени τ скорость v в среднем не изменяется, мы получаем

$$\overline{\left(v - \frac{P\tau}{m} v + \Delta\right)^2} = \overline{v^2},$$

или, опуская бесконечно малые величины и учитывая, что среднее значение $\overline{v\Delta}$, очевидно, обращается в нуль,

$$\overline{\Delta^2} = \frac{2P\tau}{m} \overline{v^2}.$$

Здесь $\overline{v^2}$ можно сразу заменить с помощью уравнения

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{1}{2} \frac{RT}{N},$$

выводимого из соотношеня между энтропией и вероятностью. Прежде чем указать значение константы трения P, мы уточним условия рассматриваемой задачи, сделав предположение, что зеркало идеально отражает излучение в определенном интервале частот (между ν и $\nu + d\nu$), но для излучения другой частоты оно абсолютно прозрачно. В результате вычислений, которые я для краткости изложения опускаю, на основе чисто электродинамического исследования мы получаем соотношение, справедливое для любого распределения излучения,

$$P = \frac{3}{2c}\left(\rho - \frac{1}{3}\nu\frac{d\rho}{d\nu}\right)d\nu f,$$

причем ρ снова означает плотность излучения при частоте ν, f — площадь зеркала. Подставляя найденные значения $\overline{v^2}$ и P, получаем

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{RT}{N}\frac{3}{c}\left(\rho - \frac{1}{3}\nu\frac{d\rho}{d\nu}\right)d\nu f.$$

Преобразуя это выражение с помощью формулы излучения Планка, находим

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{1}{c}\left(h\rho\nu + \frac{c^3}{8\pi}\frac{\rho^2}{\nu^2}\right)d\nu f.$$

Большое сходство этого соотношения с выведенной в предыдущем разделе формулой для квадрата флуктуаций энергии $(\overline{\varepsilon^2})$ бросается в глаза [16], и по поводу этого соотношения можно высказать совершенно аналогичные соображения. В соответствии с современной теорией, это выражение должно было бы сводиться опять ко второму члену (флуктуация вследствие интерференции). Если бы существовал один только первый член, то флуктуации светового давления полностью объяснялись бы предположением, что излучение состоит из движущихся независимо, мало протяженных комплексов с энергией $h\nu$. И в этом случае формула говорит, что, согласно формуле Планка, обе названные причины флуктуаций выглядят взаимно независимыми (аддитивность членов, составляющих квадрат флуктуаций).

8. Из обоих последних рассуждений, по-моему, неопровержимо вытекает, что излучение должно иметь другую структуру, чем мы теперь думаем. Хотя наша современная теория, как показывает превосходное согласие

[16] Указанную формулу можно записать в виде (принимая при этом $R/Nk = 1$):

$$\overline{\varepsilon^2} = \left(h\rho\nu + \frac{c^3\rho^2}{8\pi\nu^2}\right)v\,d\nu.$$

теории и эксперимента в оптике, правильно дает единственные непосредственно наблюдаемые средние по времени значения, она с необходимостью приводит к законам о свойствах теплового излучения, несовместимым с опытом, как только мы будем основываться на соотношении между энтропией и вероятностью. Отклонение наблюдаемых на опыте значений от теоретических проявляется тем сильнее, чем больше ν и меньше ρ. При малых ρ временны́е флуктуации энергии излучения в некотором заданном пространстве или флуктуации силы давления излучения на некую плоскость намного больше, чем можно ожидать согласно нашей современной теории.

Мы видели, что закон излучения Планка можно понять на основе гипотезы, что энергия осциллятора, обладающего частотой ν, может существовать только в виде квантов величиной $h\nu$. Согласно сказанному выше, недостаточно предполагать, что излучение может *испускаться* и *поглощаться* только в виде квантов этой величины и что, следовательно, дело сводится к свойству излучающего или поглощающего вещества; рассуждения в разделах 6 и 7 показывают, что флуктуации пространственного распределения излучения, равно как и флуктуации светового давления, следуют так, как если бы излучение состояло из квантов указанной величины. Правда, все-таки нельзя утверждать, что квантовая теория является простым *следствием* закона излучения Планка и что другие интерпретации его невозможны. Но заведомо можно утверждать, что квантовая теория дает простейшую интерпретацию формулы Планка.

Необходимо подчеркнуть, что приведенные выше соображения в основном не потеряли бы своего значения и в том случае, если бы формула Планка оказалась неверной, так как с теорией световых квантов связана лишь та часть формулы Планка, которая достаточно подтверждена опытом (то, что из нее в пределе больших ν/T получается закон излучения Вина).

9. Экспериментальное изучение следствий теории световых квантов является, на мой взгляд, одной из важнейших задач, которые предстоит решить современной экспериментальной физике. Полученные до настоящего времени следствия можно подразделить на три группы.

а) Получаются опорные точки для определения энергии элементарных процессов, связанных с поглощением и, соответственно, испусканием излучения определенной частоты (правилю Стокса; скорость катодных лучей, возбужденных светом или рентгеновскими лучами; катодная люминесценция и т. д.). Сюда относится также интересное применение Штарком теории световых квантов для объяснения своеобразного распределения энергии в спектральной линии, испускаемой каналовыми лучами [17].

---

[17] J. Stark. Phys. Zs., 1908, 9, 767.

Ход рассуждений при этом всегда такой: если некоторый элементарный процесс порождает другой процесс, то энергия последнего не больше, чем первого. Но если один из этих элемен арных процессов является поглощением или испусканием света определенной частоты, то энергия его известна (равна $h\nu$).

Особый интерес представляет изучение исключений из закона Стокса. Для объяснения этих исключений необходимо предполагать, что световой квант испускается только после того, как соответствующий излучающий центр поглотит два кванта. Частота таких событий, а значит и интенсивность излучаемого света длины волны меньшей, чем у возбуждающего света, должна быть в этом случае при слабом облучении пропорциональной квадрату интенсивности возбуждающего света (в соответствии с законом действующих масс), в то время как по правилу Стокса при слабом облучении следовало бы ожидать пропорциональности первой степени интенсивности возбуждающего света.

б) Если при поглощении [18] каждого светового кванта происходит некий элементарный акт, то число таких элементарных актов равно $E/h\nu$, где E — полная энергия и ν — частота поглощенного света.

Таким образом, если, например, при ионизации в газе поглощается свет с энергией E и частотой ν, то следует ожидать, что при этом будет ионизовано $E/Nh\nu$ грамм-молекул газа. Это соотношение лишь на первый взгляд предполагает знание N; ведь если написать формулу Планка в виде

$$\rho = \alpha\nu^3 \frac{1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

то число ионизованных грамм-молекул будет $E/R\beta\nu$.

Это соотношение, уже указанное в моей первой работе по этому вопросу [19], оставалось, к сожалению, пока незамеченным.

в) Сказанное ниже, в разделе 5, ведет к модификации кинетической теории теплоемкости [20] и к определенным связям между оптическими и тепловыми свойствами тел.

10. По-видимому, трудно построить теорию, полностью объясняющую световые кванты так, как наша современная молекулярная механика в соединении с теорией Максвелла — Лоренца объясняет формулу излучения Джинса. Тот факт, что речь идет лишь о *модификации*

[18] Аналогичное рассмотрение можно, конечно, провести и в обратном направлении — для испускания света в элементарных процессах (например, при столкновениях ионов).

[19] Ann. Phys., 1905, **17**, 132, § 9 (Статья 7).

[20] A. Einstein. Ann. Phys., 1907, **22**, 180 (Статья 11).

наших современных теорий, а не о полном *отказе* от них, вытекает уже из того, что закон Джинса в пределе (для малых ν/T), видимо, выполняется. Указание на то, каким образом можно осуществить эту модификацию, дает чрезвычайно важный, на мой взгляд, анализ размерностей, проделанный Джинсом несколько лет назад. Этот анализ — измененный в нескольких пунктах — я коротко воспроизвожу ниже.

Представим себе, что в замкнутом пространстве находятся идеальный газ, излучение и ионы, причем последние благодаря своему заряду обеспечивают обмен энергией между газом и излучением. Следует ожидать, что в теории излучения, связанной с рассмотрением этой системы, играют существенную роль и, значит, входят в искомое выражение для плотности излучения ρ следующие величины:

а) средняя энергия η молекулы (с точностью до неназванного множителя, равного RT/N),

б) скорость света c,

в) элементарный квант электричества ε,

г) частота ν.

По размерности ρ, учитывая только размерности четырех перечисленных величин, можно теперь просто определить, какой вид должно иметь выражение для ρ. Подставляя вместо η значение RT/N, получаем

$$\rho = \frac{\varepsilon^2}{c^4}\nu^3\psi(\alpha),$$

где

$$\alpha = \frac{R\varepsilon^2}{Nc}\frac{\nu}{T},$$

а ψ — неизвестная нам функция. Это соотношение содержит закон смещения Вина, сомневаться в котором, пожалуй, уже вряд ли возможно. Это надо понимать как подтверждение того, что, кроме перечисленных четырех величин, никакие другие размерные величины в законе излучения роли не играют.

Отсюда мы заключаем, что в выражении для ρ коэффициенты ε^2/c^4 и $(R\varepsilon^2/Nc)$ с точностью до безразмерных числовых множителей, которые, естественно, анализ размерностей определить не в состоянии, должны равняться соответствующим коэффициентам в формуле излучения Планка (или Вина). Так как упомянутые неопределенные безразмерные числовые множители вряд ли существенно изменят порядки величин, то можно положить[21]:

$$\frac{h}{c^3} = \frac{\varepsilon^2}{c^4} \text{ и } \frac{h}{k} = \frac{R}{N}\frac{\varepsilon^2}{c},$$

[21] Формула Планка гласит: $\rho = \dfrac{8\pi h\nu^3}{c^3}\dfrac{1}{e^{\frac{h}{kT}}-1}$.

следовательно,

$$h = \frac{\varepsilon^2}{c} \quad \text{и} \quad k = \frac{N}{R}.$$

Именно из второй пары этих уравнений Планк определил величину элементарного кванта материи или электричества. По поводу выражения для h следует отметить, что

$$h = 6 \cdot 10^{-27}$$

и

$$\frac{\varepsilon^2}{c} = 7 \cdot 10^{-30}.$$

Здесь не хватает целых трех порядков. Это, конечно, можно отнести на счет неизвестных безразмерных множителей.

Самое важное в этом выводе заключается в том, что он сводит квантовую постоянную света h к элементарному кванту электричества ε. Теперь надо вспомнить, что для электродинамики Максвелла — Лоренца элементарный квант ε является чуждым [22]. Для того чтобы сконструировать электрон, необходимо привлечь неэлектродинамические силы; обычно вводится жесткий остов, который должен препятствовать развалу электрона под влиянием взаимодействия между его электрическими массами. Но, на мой взгляд, из соотношения $h = \varepsilon^2/c$ вытекает, что та модификация теории, которая дает как следствие элементарный квант ε, будет также содержать в себе квантовую структуру излучения. Фундаментальное уравнение оптики

$$D(\varphi) \equiv \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} - \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}\right) = 0$$

необходимо будет заменить таким уравнением, в которое входит в виде коэффициента также универсальная постоянная ε (вероятно, ее квадрат). Искомое уравнение (или система уравнений) должно быть однородным по размерности. При преобразовании Лоренца оно должно переходить в самое себя. Оно не может быть линейным и однородным. Оно должно — по крайней мере, если закон Джинса действительно выполняется в пределе малых ν/T — переходить в пределе больших амплитуд в уравнение $D(\varphi) = 0$.

Мне еще не удалось найти удовлетворяющую этим условиям систему уравнений, о которой можно было бы сказать, что она пригодна для по-

[22] Ср. Levi-Civita. Compt. Rend. 1907: «Sur le mouvement etc.»

строения элементарных электрических и световых квантов. Однако многообразие возможностей, по-видимому, не настолько велико, чтобы отпугнуть от этой задачи.

Дополнение

Из раздела 4 читатель легко может получить неправильное впечатление об отношении Планка к его собственной теории теплового излучения. Поэтому я считаю уместным заметить следующее.

В своей книге Планк много раз подчеркивает, что его теорию не следует понимать как нечто законченное и замкнутое. Например, в конце предисловия он говорит буквально следующее: «Мне хочется здесь особо подчеркнуть, что развитая в книге теория не претендует ни в какой мере на законченность, хотя, как мне кажется, она открывает целесообразный путь для изучения процессов излучения энергии с той же точки зрения, с какой рассматриваются молекулярные движения» [23].

Соответствующие противопоставления в моей статье следует понимать не как возражения, в собственном смысле этого слова, против теории Планка, но только как попытку более отчетливо, чем это делалось ранее, осознать и применить принцип связи энтропии и вероятности. Более отчетливое понимание этого принципа было необходимо потому, что без этого последующие рассуждения в статье, которые привели к выводу о молекулярной структуре излучения, оказались бы недостаточно обоснованными. Чтобы мое понимание принципа не выглядело специально придуманным для этого случая, я должен был показать, почему существовавшая формулировка этого принципа не вполне меня удовлетворяла.

Берн, январь 1909 г.

Поступила 23 января 1909 г.

[23] Из предисловия к 1-му изданию. — *Прим. ред.*

К СОВРЕМЕННОМУ СОСТОЯНИЮ ПРОБЛЕМЫ ИЗЛУЧЕНИЯ *

(Совместно с В. Ритцем)

Для разъяснения различий в мнениях, которые проявились в наших публикациях [1], мы заметим следующее.

В частном случае, когда электромагнитный процесс *ограничен в конечном объеме*, возможно представление процесса как в форме

$$f = f_1 = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\varphi\left(x', y', z', t - \frac{r}{c}\right)}{r} dx'\, dy'\, dz',$$

так и в виде

$$f = f_2 = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\varphi\left(x', y', z', t + \frac{r}{c}\right)}{r} dx'\, dy'\, dz',$$

а также в других формах.

В то время как Эйнштейн полагает, что можно ограничиться этим случаем, не ограничивая *существенно* общности рассмотрения, Ритц считает такое ограничение *принципиально* недопустимым. Если стать на его точку зрения, то опыт принуждает считать представление с помощью запаздывающих потенциалов единственно возможным, если придерживаться мнения, что необратимость процессов излучения заключена уже в основных законах. Ритц рассматривает ограничение в виде запаздывающих потенциалов как один из источников второго начала термодинамики, тогда как Эйнштейн считает, что необратимость покоится исключительно на вероятностных основах.

Цюрих, апрель 1909 г.

Поступила 13 апреля 1909 г.

---

* *Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems.* (Mit W. Ritz.) Phys. Zs., 1909, 10, 323—324.

[1] W. Ritz. Phys. Zs., 1908, 9, 903; A. Einstein. Phys. Zs., 1909, 10, 185 (Статья 16).

19

О РАЗВИТИИ НАШИХ ВЗГЛЯДОВ НА СУЩНОСТЬ И СТРУКТУРУ ИЗЛУЧЕНИЯ*

Когда было найдено, что свет обнаруживает явления интерференции и дифракции, то едва ли уже могло возникнуть сомнение в том, что свет следует понимать как волновое движение. Так как свет мог распространяться и через пустоту, то приходилось предполагать, что и в этом случае существует нечто вроде особой материи, играющей роль носителя световых волн. Для понимания законов распространения света в весомых телах приходилось предполагать, что эта материя, которая была названа световым эфиром, заполняет и эти тела и что внутри них световой эфир также играет главную роль в распространении света. Существование такого светового эфира казалось неоспоримым. В вышедшем в 1902 г. превосходном учебнике физики Хвольсона[1], во Введении об эфире говорится: «Вероятность гипотезы о существовании этого агента почти граничит с достоверностью».

Но сегодня гипотезу эфира мы должны считать уже устаревшей. Очевидно даже, что существует обширная группа фактов в области излучения, показывающих, что свет обладает рядом фундаментальных свойств, которые можно понять с точки зрения теории истечения Ньютона намного лучше, чем с точки зрения волновой теории. Поэтому я считаю, что следующая фаза развития теоретической физики даст нам теорию света, которая будет в каком-то смысле слиянием волновой теории света с теорией истечения. Цель последующих рассуждений состоит в том, чтобы обосновать такое мнение и показать неизбежность глубокого изменения наших взглядов на сущность и структуру света.

---

* *Über die Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung.* Phys. Zs., 1909, **10**, 817—825. См. также Dtsch. Phys. Ges. Verh., 1909, **11**, 482—500. Доклад на 81-м собрании Общества немецких естествоиспытателей в Зальцбурге.

[1] О. Д. Хвольсон. Курс физики, т. 1. СПб., 1902. Введение.— *Прим. ред.*

Величайшим достижением теоретической оптики с момента возникновения волновой теории явилось гениальное открытие Максвелла, что свет можно понимать как электромагнитный процесс. Эта теория вместо механических величин, а именно скорости и деформации частей эфира, вводит в рассмотрение электромагнитные состояния эфира и вещества и сводит тем самым оптические проблемы к электромагнитным. Чем больше развивалась электромагнитная теория, тем дальше отступал на задний план вопрос, можно ли сводить электромагнитные явления к механическим, и тем сильнее укреплялась привычка считать понятия напряженностей электрического и магнитного полей, пространственной плотности электрического заряда и т. д. элементарными, не требующими механической интерпретации.

Благодаря электромагнитной теории основы теоретической оптики упростились, число произвольных гипотез уменьшилось. Старый вопрос о направлении колебаний поляризованного света стал беспредметным. Трудности с граничными условиями на границе двух сред исчезли из основ теории. Не требовалось больше выдвигать гипотезу о продольных световых волнах. Экспериментально открытое недавно световое давление, играющее столь важную роль в теории излучения, оказалось следствием теории. Я вовсе не пытаюсь дать здесь исчерпывающий обзор хорошо известных достижений, но хочу выделить то главное, в чем электромагнитная теория согласуется (или, лучше сказать, кажется согласующейся) с кинетической теорией.

В самом деле, согласно обеим теориям, световые волны образуют совокупность состояний гипотетической среды — эфира, присутствующего везде, даже когда излучения нет. Поэтому следовало предполагать, что движения этой среды должны влиять на оптические и электромагнитные явления. Поиски законов, описывающих это влияние, привели к изменению основных воззрений на природу излучения. Мы кратко рассмотрим, как это происходило.

Основной вопрос, который тогда напрашивался, был следующим: участвует ли световой эфир в движениях вещества полностью или же внутри движущегося вещества он движется не так, как само вещество, или, наконец, он вообще не принимает никакого участия в движении вещества, а остается всегда в покое. Чтобы решить этот вопрос, Физо поставил свой важный интерференционный опыт, основанный на следующем рассуждении. Допустим, что свет распространяется в каком-нибудь теле со скоростью V, если это тело покоится. В случае, если это тело при своем движении полностью увлекает эфир, то свет относительно тела будет распространяться точно так же, как если бы тело покоилось. Значит, скорость распространения относительно тела в этом случае тоже была бы равна V. Однако абсолютная скорость светового луча, т. е. скорость относительно

наблюдателя, не движущегося вместе с телом, была бы равна геометрической сумме V и скорости движения тела v. Если скорость света и скорость тела направлены одинаково, то скорость $V_{\text{абс}}$ будет равна просто сумме обеих скоростей, т. е.

$$V_{\text{абс}} = V + v.$$

Чтобы проверить это следствие гипотезы полностью увлекаемого светового эфира, Физо пропускал два когерентных световых пучка вдоль осей двух труб, заполненных водой, и затем заставлял эти пучки интерферировать. Когда он заставил воду течь вдоль труб, в направлении распространения света в одной трубе и в противоположном направлении — в другой, то наблюдался сдвиг интерференционных полос, из которого можно было определить влияние скорости тела на абсолютную скорость.

Как известно, оказалось, что ожидаемое влияние скорости тела существует, но оно всегда меньше, чем по гипотезе полного увлечения. Именно,

$$V_{\text{абс}} = V + \alpha v,$$

где α всегда меньше 1. Если пренебречь дисперсией,

$$\alpha = 1 - \frac{1}{n^2}.$$

Из этого опыта следовало, что полного увлечения эфира веществом не происходит и что, таким образом, всегда существует относительное движение эфира и вещества. Но тогда, заметив, что скорость нашей Земли в течение года изменяет свое направление по отношению к солнечной системе, можно было предположить, что в лабораториях эфир увлекается этим движением Земли не в большей степени, чем движением воды в опыте Физо. Значит, следовало заключить, что существует движение эфира относительно наших приборов, изменяющееся в течение суток и года, и следовало ожидать, что в оптических опытах эта относительная скорость эфира будет приводить к кажущейся анизотропии пространства, т. е. что оптические явления будут зависеть от ориентации приборов. Для обнаружения такой анизотропии были выполнены самые разнообразные опыты, но ожидаемая зависимость явлений от ориентации приборов так и не была найдена.

Это противоречие в значительной степени было устранено фундаментальной работой Г. А. Лоренца 1895 года. Лоренц показал, что, беря за основу покоящийся, не участвующий в движениях вещества эфир, без дополнительных гипотез можно прийти к теории, объясняющей почти все явления. В частности, объясняются результаты описанного выше опыта Физо, а также отрицательный результат упомянутых попыток установить движение Земли относительно эфира. И только с одним единственным опытом

теория Лоренца оказалась несовместимой, а именно с интерференционным опытом Майкельсона — Морли.

Лоренц показал, что, по его теории, отвлекаясь от членов, содержащих в виде множителя вторую или более высокую степень отношения скорости тела к скорости света, общее переносное движение приборов не влияет на ход лучей в оптических опытах. Но уже тогда был известен интерференционный опыт Майкельсона — Морли, показавший, что в одном частном случае отсутствовали и члены, содержащие квадрат отношения скорости тела к скорости света, хотя с точки зрения теории покоящегося эфира следовало ожидать, что они не исчезают. Чтобы этот опыт не противоречил теории, Лоренц и Фицджеральд выдвинули известную гипотезу, что все тела, а значит и те, которые соединяли детали экспериментальной установки Майкельсона и Морли, определенным образом изменяют свою форму, если они движутся относительно эфира.

Однако это положение вещей было в высшей степени неудовлетворительным. Единственной пригодной теорией, прозрачной в своих основах, была теория Лоренца. Она покоилась на предпосылке об абсолютно неподвижном эфире. Землю следовало считать движущейся относительно этого эфира. Но все опыты с целью обнаружить это относительное движение давали отрицательный результат, и потребовалась весьма своеобразная гипотеза, чтобы понять, почему это относительное движение не удается заметить.

Опыт Майкельсона настойчиво подсказывал предположение, что все явления по отношению к движущейся вместе с Землей системе координат и вообще относительно всякой неускоренной системы протекают по строго тождественным законам. Это предположение в дальнейшем мы будем называть кратко «принципом относительности». Прежде чем коснуться вопроса о том, можно ли придерживаться принципа относительности, мы кратко обсудим, что произойдет при этом с гипотезой эфира.

Если взять за основу гипотезу эфира, то опыт заставляет считать эфир неподвижным. Тогда принцип относительности утверждает, что все законы природы в системе координат K', равномерно движущейся относительно эфира, должны совпадать с соответствующими законами в системе координат K, покоящейся относительно эфира. Но если это так, то мы с одинаковым правом можем считать, что эфир покоится как относительно K', так и относительно K. Тогда вообще будет неестественно выделять одну из двух координатных систем K, K', утверждая, что относительно нее эфир покоится. Отсюда следует, что удовлетворительную теорию можно получить, только отказываясь от гипотезы эфира. Тогда электромагнитные поля, составляющие свет, будут уже не состояниями гипотетической среды, но самостоятельными образованиями, которые испускаются источниками света, совсем как в теории истечения Ньютона. Как и в этой теории,

свободное от весомой материи пространство, не пронизываемое излучением, мы должны считать действительно пустым.

При поверхностном рассмотрении кажется, что теорию Лоренца невозможно привести в согласие с принципом относительности. В самом деле, когда луч света распространяется в пустоте, то, по теории Лоренца, в системе K, покоящейся относительно эфира, это происходит всегда с определенной скоростью c, независимой от движения излучающего тела. Мы назовем это положение принципом постоянства скорости света. По теореме сложения скоростей этот же луч в системе K', совершающий равномерное и прямолинейное движение относительно эфира, уже не будет распространяться со скоростью c. Таким образом, законы распространения света в обеих координатных системах оказываются, по-видимому, разными, и отсюда, видимо, следовало бы сделать вывод, что принцип относительности противоречит законам распространения света.

Между тем теорема сложения скоростей покоится на произвольном предположении, что высказывания о времени, а также о форме движущихся тел имеют смысл, независимый от состояния движения применяемой системы координат. Однако было выяснено, что для определения времени и формы движущихся тел требуется ввести часы, покоящиеся в используемой системе координат. Поэтому эти понятия необходимо определять для каждой системы координат особо, и совсем не очевидно, что для двух движущихся относительно друг друга координатных систем K и K' эти определения приведут к одинаковым значениям времени t и t' отдельных событий; нельзя также заранее сказать, что всякое высказывание о форме тел, справедливое в системе координат K, будет верным для координатной системы K', движущейся относительно K.

Отсюда следует, что уравнения преобразования, применявшиеся до сих пор для перехода от данной координатной системы к другой, движущейся относительно первой равномерно, покоятся на произвольных предположениях. Если мы отбросим их, то окажется, что фундамент теории Лоренца, или, точнее говоря, принцип постоянства скорости света, можно согласовать с принципом относительности. Таким способом получают новые, однозначно определяемые этими двумя принципами уравнения преобразований координат, которые при соответствующем выборе начала отсчета координат и времени характеризуются тем, что они тождественно удовлетворяют уравнению

$$x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 - c^2t'^2.$$

При этом c означает скорость света в пустоте, x, y, z, t и x', y', z', t' — пространственно-временные координаты в системах K и K' соответственно.

Этот путь ведет к так называемой теории относительности, из многочисленных следствий которой я хочу привести здесь только одно, которое

приводит к изменению основных понятий в области физики. Именно, оказывается, что инертная масса тела уменьшается на L/c^2, когда оно излучает энергию L в виде света. Это можно показать следующим образом.

Рассмотрим неподвижное, свободно парящее тело, которое испускает одинаковые порции энергии в двух противоположных направлениях в форме излучения. При этом тело остается в покое. Если мы обозначим через E_0 энергию тела до испускания излучения, E_1 — энергию тела после испускания излучения, L — энергию испущенного излучения, то по принципу сохранения энергии имеем

$$E_0 = E_1 + L.$$

Рассмотрим теперь тело и испущенное им излучение с точки зрения системы координат, относительно которой тело движется со скоростью v. Тогда теория относительности позволяет вычислить энергию излучения в новой системе координат. Мы получаем для этой энергии значение

$$L' = L \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Так как в новой системе координат закон сохранения энергии также должен выполняться, мы получаем, используя аналогичные обозначения

$$E_0' = E_1' + L \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Составляя разность энергий и отбрасывая члены четвертого и более высокого порядка по v/c, находим

$$(E_0' - E_0) = (E_1' - E_1) + \frac{1}{2} \frac{L}{c^2} v^2.$$

Но $E_0' - E_0$ — это не что иное, как кинетическая энергия тела до испускания света, а $E_1' - E_1$ — кинетическая энергия тела после испускания света. Обозначая через M_0 и M_1 массу тела соответственно до и после излучения света и пренебрегая членами выше второго порядка, можно положить

$$\frac{1}{2} M_0 v^2 = \frac{1}{2} M_1 v^2 + \frac{1}{2} \frac{L}{c^2} v^2,$$

или

$$M_0 = M_1 + \frac{L}{c^2}.$$

Таким образом, инертная масса тела при испускании света уменьшается. Отданная энергия выступает как часть массы тела. Далее, отсюда можно заключить, что всякое увеличение или уменьшение энергии влечет за собой возрастание или уменьшение массы рассматриваемого тела. Энергия и масса оказываются такими же эквивалентными величинами, как теплота и механическая энергия.

Итак, теория относительности изменяет наши взгляды на природу света в том отношении, что свет выступает в ней не в связи с гипотетической средой, но как нечто существующее самостоятельно, подобное веществу. Далее, эта теория, как и корпускулярная теория света, отличается тем, что она признает перенос массы от излучающего тела к поглощающему. В нашем понимании структуры излучения, в частности в нашем представлении о распределении энергии в пространстве, содержащем излучение, теория относительности не изменила ничего. Однако я полагаю, что в этом аспекте проблемы мы стоим в самом начале пока еще необозримого, но, без сомнения, исключительно интересного пути. То, о чем я буду говорить далее, представляет большей частью только мое личное мнение или результат размышлений, еще не прошедших достаточной проверки. Если тем не менее я буду излагать здесь эти результаты, то не потому, что питаю чрезмерное доверие к своим собственным воззрениям, но потому, что надеюсь побудить кого-нибудь из читателей заняться рассматриваемыми вопросами.

Даже не углубляясь в какие-либо теоретические рассуждения, можно заметить, что наша теория света не в состоянии объяснить некоторые фундаментальные свойства световых явлений. Почему возникновение определенной фотохимической реакции зависит только от цвета, а не от интенсивности света? Почему коротковолновые лучи в общем химически более активны, чем длинноволновые? Почему скорость катодных лучей, возникающих при фотоэффекте, не зависит от интенсивности света? Почему требуются высокие температуры, а значит и более высокие энергии молекул, чтобы излучение, испускаемое телами, содержало коротковолновую часть?

На все эти вопросы волновая теория в ее теперешнем виде ответа не дает. И уже совсем непонятно, почему катодные лучи, образующиеся фотоэлектрическим путем или под действием рентгеновских лучей, обладают столь большой скоростью, не зависящей от интенсивности облучения. Появление таких больших количеств энергии в молекулярных объектах под действием источника, в котором энергия распределена с малой плотностью, которую мы должны предполагать согласно волновой теории света и рентгеновских лучей, побудило крупных физиков искать спасения в одной довольно неестественной гипотезе. Они предположили, что свет в этом процессе играет лишь роль спускового механизма, а появляющиеся

энергии молекул имеют радиоактивную природу. Так как эта гипотеза теперь уже почти отброшена, я не буду приводить аргументы против нее.

Основное свойство волновой теории, с которым связаны эти трудности, заключается, как мне кажется, в следующем. В то время как в молекулярно-кинетической теории для каждого процесса, в котором участвует лишь небольшое число элементарных частиц, например для каждого столкновения молекул, существует обратный процесс, в рамках волновой теории для элементарных процессов излучения это не так. Осциллирующий ион, согласно известной нам теории, создает расходящуюся сферическую волну. Обратный процесс, *как элементарный процесс*, не существует. Правда, сходящаяся сферическая волна математически возможна; но для ее приближенной реализации требуется огромное количество элементарных излучающих центров. Следовательно, элементарный процесс испускания света как таковой не является обратимым. Здесь, я думаю, наша волновая теория не соответствует действительности. Кажется, в этом пункте теория истечения Ньютона содержит больше истины, чем волновая теория света, так как, согласно теории истечения, энергия, сообщенная при испускании частице света, не рассеивается по бесконечному пространству, но сохраняется вплоть до того, как произойдет элементарный акт поглощения. Напомним о законах образования вторичных катодных лучей под действием рентгеновского излучения.

Когда первичные катодные лучи падают на металлическую пластину P_1, они порождают рентгеновские лучи. Если последние падают на вторую металлическую пластину P_2, они снова приводят к образованию катодных лучей, скорость которых по порядку величины такая же, как скорость первичных катодных лучей. Скорость вторичных катодных лучей не зависит, насколько мы сегодня знаем, ни от расстояния между пластинами P_1 и P_2, ни от интенсивности первичных катодных лучей. Предположим, что это строго справедливо. Что произойдет, если мы уменьшим интенсивность первичных катодных лучей или величину пластины P_1, на которую они падают, настолько, что попадание одного электрона первичных катодных лучей можно будет считать изолированным процессом? Если сказанное выше в самом деле правильно, то вследствие независимости скорости вторичных лучей от интенсивности первичных катодных лучей нам придется предположить, что в P_2 (вследствие попадания упомянутого электрона на P_1) либо не произойдет ничего, либо последует вторичное излучение электрона со скоростью того же порядка величины, что и скорость электрона, попавшего на P_1. Другими словами, элементарный процесс излучения протекает, надо полагать, так, что он не приводит, как того требует волновая теория, к распределению и рассеянию энергии первичного электрона в распространяющейся во все стороны сферической волне. Напротив, по

крайней мере бо́льшая часть этой энергии находится, видимо, в какомнибудь месте пластины P_2 либо где-то еще. *Элементарный процесс излучения является, по-видимому, направленным.* Далее, создается впечатление, что процесс образования рентгеновского луча в P_1 и образование вторичного катодного луча в P_2 по существу являются взаимно обратными процессами.

Итак, структура излучения представляется иной, чем можно заключить из нашей волновой теории. Важные исходные идеи, относящиеся к этому вопросу, дала теория теплового излучения, прежде всего и в первую очередь та теория, начало которой положил Планк своей формулой излучения. Так как я не могу предполагать эту теорию общеизвестной, я хочу в краткой форме сообщить самые необходимые сведения о ней.

Внутри полости с температурой T находится излучение определенного, не зависимого от природы тела состава. В единице объема полости находится количество излучения $\rho d\nu$, частота которого лежит между ν и $\nu + d\nu$. Задача заключается в том, чтобы найти ρ как функцию ν и T. Если в полости находится электрический резонатор с собственной частотой ν_0 и незначительным затуханием, то электромагнитная теория излучения позволяет вычислить среднюю по времени энергию $\overline{E}$ резонатора как функцию $\rho(\nu_0)$. Благодаря этому задача сводится к определению $\overline{E}$ как функции температуры. Но последняя задача, в свою очередь, сводится к следующей. Пусть в полости находится очень много N резонаторов с частотой ν_0. Как зависит энтропия этой системы резонаторов от ее энергии?

Чтобы решить этот вопрос, Планк применяет общее соотношение между энтропией и вероятностью состояния, выведенное Больцманом в его исследованиях по теории газов. В общем случае

$$\text{Энтропия} = k \ln W,$$

где k — универсальная постоянная и W — *вероятность* рассматриваемого состояния. Эта вероятность измеряется числом комплексий, т. е. числом, которое указывает, каким количеством различных способов можно реализовать рассматриваемое состояние. В случае упомянутой выше постановки вопроса состояние системы резонаторов определяется ее полной энергией, так что интересующий нас вопрос гласит: сколько разных способов распределения энергии между N резонаторами при заданной полной энергии может существовать? Чтобы найти это число, Планк делит полную энергию на равные порции величиной ε. Комплексия определяется тем, что указывается, сколько порций ε приходится на каждый резонатор. Затем определяется количество таких распределений, дающих заданную полную энергию, и приравнивается W.

Затем из закона смещения Вина, выводимого термодинамическим путем, Планк заключает, что необходимо положить $\varepsilon = h\nu$, причем h означает число, не зависимое от ν. Таким способом он находит свою формулу излучения, подтверждаемую всеми выполненными до сих пор опытами,

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Может показаться, что согласно этому выводу формулу излучения Планка можно рассматривать как следствие сегодняшней электромагнитной теории. Но это не так, в частности по следующей причине. Число распределений, о котором только что говорилось, можно было бы рассматривать как описание многообразия возможных распределений полной энергии между N резонаторами только в том случае, если всякое мыслимое распределение встречалось среди тех, которые были использованы при вычислении W по крайней мере с известным приближением. Для этого необходимо, чтобы для всех ν, которым соответствует заметная плотность энергии ρ, квант энергии ε был малым по сравнению со средней энергией резонатора $\overline{E}$. Однако простым вычислением мы находим, что отношение $\varepsilon/\overline{E}$ для длины волны 0,5 *мк* и абсолютной температуры $T = 1700°$ не только не мало́, но даже очень велико по сравнению с единицей. Оно имеет значение примерно $6{,}5 \cdot 10^7$. Таким образом, в данном числовом примере подсчет комплексий следует вести так, как если бы энергия резонатора могла либо иметь значение нуль, либо превышать его среднюю энергию в $6{,}5 \cdot 10^7$ раз или еще во много раз больше. Ясно, что, действуя этим способом, мы используем для вычисления энтропии только исчезающе малую часть распределений энергии, возможных с точки зрения основ теории. Следовательно, в соответствии с основами теории, число таких комплексий не выражает вероятность состояния в смысле Больцмана. Принять теорию Планка — это, по моему мнению, значит отвергнуть сами основы теории излучения.

То, что наши теперешние основы теории излучения должны быть отброшены, я уже пытался показать ранее. Во всяком случае нечего и думать о том, чтобы отвергать теорию Планка по той причине, что она не соответствует этим основам. Теория Планка привела к определению элементарных квантов, блестяще подтвержденному новейшими измерениями этих величин на основе счета α-частиц. Для элементарного кванта электричества Резерфорд и Гейгер получили в среднем значение $4{,}65 \cdot 10^{-10}$, Регенер — $4{,}79 \cdot 10^{-10}$, тогда как Планк с помощью своей теории излучения получил из постоянной, входящей в формулу излучения, промежуточное значение $4{,}69 \cdot 10^{-10}$.

Теория Планка ведет к следующему предположению. Если излучающий резонатор в самом деле может иметь только значения энергии, кратные $h\nu$, то напрашивается предположение, что излучение испускается и поглощается вообще только квантами с такой энергией. На основе этой гипотезы — гипотезы световых квантов — можно ответить на поставленные выше вопросы о поглощении и излучении света. Насколько хватает наших знаний, подтверждаются также и количественные следствия, выводимые из гипотезы световых квантов. Теперь возникает следующий вопрос. Разве нельзя представить себе, что хотя сама формула излучения Планка правильна, вывод ее может быть основан на предположениях, не менее чудовищных, чем теория Планка? Разве нельзя заменить гипотезу световых квантов другим предположением, которое могло бы также удовлетворять всем известным явлениям? Если необходимо изменить элементы теории, то можно ли сохранить хотя бы уравнения распространения света и только элементарные процессы испускания и поглощения понимать иначе, чем теперь?

Чтобы прояснить этот вопрос, мы попытаемся пройти в обратном направлении тот путь, который прошел Планк в его теории излучения. Мы будем считать формулу излучения Планка правильной и спросим, можно ли сделать из нее какие-нибудь выводы о структуре излучения. Из двух вариантов, которые я рассмотрел с этой целью, я в сжатом виде изложу здесь только один, который благодаря своей наглядности кажется мне особенно убедительным.

Пусть в некоторой полости находится идеальный газ, а также пластинка из твердого вещества, могущая свободно двигаться только перпендикулярно своей плоскости. Вследствие хаотичности столкновений между молекулами газа и пластинкой последняя придет в движение, причем так, что ее средняя кинетическая энергия будет равна одной трети средней кинетической энергии одноатомной молекулы газа. Это — следствие статистической механики. Предположим теперь, что кроме газа, который можно представлять себе в виде небольшого числа молекул, в полости находится излучение, а именно так называемое тепловое излучение с такой же температурой, как и газ. Это может быть только в том случае, если стенки полости обладают определенной температурой T, непрозрачны для излучения и не везде идеально отражают излучение внутрь полости. Далее, мы предположим временно, что наша пластинка идеально отражает с обеих сторон. При таком положении вещей на пластинку будет действовать не только газ, но и излучение, которое будет оказывать давление на обе стороны пластинки. Если пластинка покоится, то силы излучения, действующие на обе стороны, равны друг другу. Но если пластинка движется, то от поверхности, обращенной в сторону направления движения (передней поверхности), будет отражаться больше излучения, чем от

тыльной ее стороны. Значит, сила давления, действующая на переднюю поверхность, больше, чем сила давления на заднюю поверхность. Следовательно, возникает результирующая сила, противодействующая движению пластинки и растущая с ее скоростью. Мы будем называть эту результирующую кратко «трением излучения».

Если теперь предположить, что мы тем самым учитываем полностью механическое воздействие излучения на пластинку, мы придем к следующему представлению. Вследствие столкновений с молекулами газа пластинка приобретает через случайные промежутки времени случайно направленный импульс. Скорость пластинки между двумя такими столкновениями убывает вследствие трения излучения, причем кинетическая энергия пластинки превращается в энергию излучения. В результате энергия газовой молекулы будет превращаться благодаря пластинке в энергию излучения до тех пор, пока вся наличная энергия не перейдет в энергию излучения. Следовательно, температурного равновесия между газом и излучением не существует.

Это рассуждение ошибочно потому, что силы давления, действующие на пластинку со стороны излучения, как и силы газового давления, нельзя считать постоянными во времени и свободными от флуктуаций. Чтобы обеспечить тепловое равновесие, флуктуация сил светового давления должна быть такой, чтобы в среднем компенсировались потери скорости пластинки вследствие трения излучения, причем средняя кинетическая энергия пластинки должна быть равна одной трети средней кинетической энергии молекулы одноатомного газа. Если закон излучения известен, то можно вычислить трение излучения, а из него — среднюю величину импульса, который должна получать пластинка вследствие флуктуаций светового давления, чтобы могло существовать статистическое равновесие.

Наше рассмотрение станет еще интереснее, если мы выберем пластинку такой, чтобы она идеально отражала излучение только в интервале частот $d\nu$, а излучение другой частоты пропускала без поглощения; тогда мы получим величину флуктуации светового давления в интервале частот $d\nu$. Для этого случая я приведу теперь только результат вычисления. Обозначая через Δ импульс, передаваемый пластинке за время τ вследствие случайных флуктуаций светового давления, мы получаем для среднего квадрата Δ выражение

$$\overline{\Delta^2} = \frac{1}{c}\left[h\rho\nu + \frac{c^3\rho^2}{8\pi\nu^2}\right] d\nu f\tau.$$

Прежде всего обращает на себя внимание простота этого выражения; не может быть другой согласующейся в пределах экспериментальных ошибок формулы излучения, которая давала бы такое же простое выражение для статистических свойств светового давления, какое дает формула Планка.

Для интерпретации заметим сначала, что выражение для среднего квадрата флуктуаций составлено из двух членов. Таким образом, получается, как будто существуют две взаимно независимые разные причины для флуктуаций светового давления. Из того, что $\overline{\Delta^2}$ пропорционален f, заключаем, что для соседних частей пластинки, линейные размеры которой велики по сравнению с длиной волны отражаемой частоты, флуктуации давления являются взаимно независимыми событиями.

Волновая теория дает объяснение только второму члену выражения, найденного для $\overline{\Delta^2}$. Дело в том, что, согласно волновой теории, световые пучки с мало отличающимся направлением, мало отличающимися частотами и состояниями поляризации, должны интерферировать между собой. Интерференция, происходящая самым неупорядоченным образом, должна приводить к флуктуации светового давления. То, что выражение для флуктуации должно иметь вид второго члена нашей формулы, можно показать простым рассмотрением из соображений размерности. Видно, что волновая структура излучения действительно обеспечивает существование соответствующих ей флуктуаций светового давления.

Но как же объяснить первый член формулы? Пренебрегать им ни в коем случае нельзя, ведь в области применимости так называемого закона излучения Вина он и является главным. Например, при $\lambda = 0{,}5$ *мк* и $T = 1700°$ этот член примерно в $6{,}5 \cdot 10^7$ раз больше второго. Если бы излучение состояло из очень мало протяженных комплексов с энергией $h\nu$, которые движутся независимо друг от друга в пространстве и независимо отражаются (картина, весьма грубо представляющая гипотезу световых квантов), то вследствие флуктуаций светового давления на нашу пластинку передавались бы такие импульсы, которые изображаются одним только первым членом нашей формулы.

Таким образом, из приведенной выше формулы, являющейся, со своей стороны, следствием формулы излучения Планка, надлежит, по моему мнению, сделать следующий вывод. *Кроме пространственных неравномерностей в распределении количества движения излучения, вытекающих из волновой теории, существуют еще и другие неравномерности, которые при малой плотности энергии излучения намного превосходят неравномерности, упомянутые первыми.* Я добавлю, что при рассмотрении пространственного распределения энергии получаются результаты, совершенно аналогичные тем, которые были найдены при рассмотрении пространственного распределения количества движения.

Насколько мне известно, еще не удалось построить математическую теорию излучения, описывающую как волновую структуру, так и структуру, следующую из первого члена нашей формулы (квантовую структуру). Трудность заключается главным образом в том, что флуктуационные свой-

ства излучения, выражаемые указанной формулой, дают слишком мало формального материала для построения теории. Представим себе, что явления интерференции и дифракции не были бы еще известны, но мы знали бы, что средняя величина беспорядочных флуктуаций светового давления выражается вторым членом нашего уравнения, причем через ν обозначался бы параметр неизвестного смысла, определяющий цвет. У кого хватило бы воображения построить на этой основе волновую теорию света?

Все же мне кажется пока наиболее естественным, что появление электромагнитных полей света должно быть связано с особыми точками так же, как появление электростатических полей — с электронной теорией. Не исключено, что в такой теории всю энергию электромагнитного поля можно будет считать локализованной в этих особых точках, совсем как в старой теории дальнодействия. Я представляю себе каждую такую особую точку окруженной силовым полем, которое в основном имеет характер плоской волны с амплитудой, уменьшающейся с удалением от особой точки. Если большое число таких особых точек находится на расстояниях, малых по сравнению с размерами силового поля одной особой точки, то силовые поля будут перекрываться и в целом дадут волновое силовое поле, быть может, очень мало отличающееся от волнового поля в смысле современной электромагнитной теории света. Вряд ли стоит подчеркивать, что до тех пор, пока такая картина не приведет к точной теории, ей не следует придавать особого значения. Я хотел только показать с ее помощью, что нельзя считать несовместимыми обе структуры (волновая и квантовая), которыми одновременно должно обладать излучение в соответствии с формулой Планка.

Поступила 14 октября 1909 г.

Замечание в дискуссии

Эйнштейн. Интерференционные явления, вероятно, не так трудно было бы включить в квантовую теорию по следующей причине: нельзя предполагать, что излучение состоит из невзаимодействующих квантов; это не позволило бы объяснить явления интерференции. Я представляю себе квант как особую точку, окруженную сильным векторным полем. Из большого числа квантов можно построить векторное поле, мало отличающееся от того поля, которое мы принимаем для света. Я могу представить себе, что при попадании лучей на граничную поверхность благодаря взаимодействию с ней происходит разделение квантов, например по фазе результирующего поля, при котором кванты достигают поверхности раздела. Уравнения результирующего поля должны мало отличаться от уравнений существующей теории. Я не считаю, что мы должны существенно

менять взгляды на явления интерференции по сравнению с теми, которых придерживаются.

Я хочу сравнить положение с процессом молекуляризации носителей электрического поля. Поле, порождаемое атомизированными электрическими частичками, не очень существенно отличается от поля в прежнем понимании, и не исключено, что в теории излучения произойдет нечто подобное. Я не вижу принципиальных затруднений в явлениях интерференции.

В этом первом своем публичном выступлении Эйнштейн дал поразительный по пророческой глубине анализ связи между статистикой, теорией относительности и квантовой теорией. Русский перевод статьи опубликован в серии «Новые идеи в физике», сборник V («Природа света»), под ред. И. И. Боргмана. СПб., изд-во «Образование», 1912.

1910

20

ОБ ОДНОЙ ТЕОРЕМЕ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИИ В ТЕОРИИ ИЗЛУЧЕНИЯ*

(*Совместно с Л. Хопфом*)

§ 1. Исходная физическая проблема

При вычислении различных величин, связанных с излучением, например силы, действующей на резонатор, напряженности электрического или магнитного поля в теории теплового излучения, все они аналитически выражаются рядами Фурье общего вида

$$\sum_n \left(A_n \sin 2\pi n \frac{t}{T} + B_n \cos 2\pi n \frac{t}{T} \right). \qquad (*)$$

При этом задача рассматривается только для одной фиксированной точки, что, однако, несущественно для последующего; t означает время, T — очень большой промежуток времени, для которого ряд сходится. При вычислении средних значений — а только они вообще и встречаются в теории излучения — отдельные коэффициенты A_n, B_n считаются независимыми, причем предполагается, что каждый коэффициент независимо от численных значений других коэффициентов подчиняется закону гауссовского распределения, так что вероятность [1] dW комбинации значений A_n, B_n можно представить просто как произведение вероятностей отдель-

---

* *Über einen Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung und seine Anwendung an die Strahlungstheorie.* (Mit L. Hopf.) Ann. Phys., 1910, 33, 1096—1104.

[1] «Вероятность коэффициента» следует понимать, очевидно, таким образом. Представим себе, что напряженность электрического поля разлагается в ряды Фурье для очень многих моментов времени. Доля разложений, в которых данный коэффициент лежит в некоторой определенной области значений, и есть вероятность этой области значений рассматриваемого коэффициента.

ных коэффициентов

$$dW = W_{A_1} W_{A_2} \ldots W_{B_1} W_{B_2} \ldots dA_1 \ldots dB_1 \ldots \qquad (1)$$

Поскольку учение об излучении в том виде, в каком оно является точным следствием общепризнанных основ теории электричества и статистической механики, ведет, как известно, к непримиримым противоречиям с опытом, возникает соблазн отвергнуть это простое предположение о независимости и возложить на него вину за неудачи теории излучения.

Однако ниже будет показано, что такой выход из положения невозможен и что, напротив, физическая проблема сводится к чисто математической задаче, решением которой является статистический закон (1).

В самом деле, если мы рассмотрим приходящее с определенного направления [2] излучение, то последнее, конечно, существенно более упорядоченно, чем существующее в данном месте излучение. Но излучение с определенным направлением можно всегда представить себе как приходящее из очень большого числа центров испускания, т. е. излучающую поверхность можно разложить еще на очень большое число независимо излучающих поверхностных элементов. В самом деле, расстояние до этой поверхности от рассматриваемой точки может быть сколь угодно велико, а значит, не ограничены и размеры этих элементов. Для этих элементарных излучений, исходящих из отдельных элементов поверхности, мы снова применим принцип наибольшего упорядочения и предположим, что все эти элементарные излучения имеют одинаковую форму и различаются только временно́й фазой. На языке математики это означает: коэффициенты рядов Фурье, изображающих излучение отдельных элементов поверхности, для всех элементов поверхности пусть будут одинаковые, и только начало отсчета времени для разных элементов — разное. Если мы сумеем на основе этих принципов упорядочения вывести соотношение (1), то оно будет выполняться a fortiori и в случае отказа от наших принципов упорядочения. Обозначая индексом s отдельный элемент поверхности, мы запишем испускаемое этим элементом излучение в виде

$$\sum_n a_n \sin 2\pi n \frac{t - t_s}{T} .$$

Следовательно, полное рассматриваемое нами излучение представляется двойными суммами

$$\sum_s \sum_n a_n \left(\sin 2\pi n \frac{t}{T} \cos 2\pi n \frac{t_s}{T} - \cos 2\pi n \frac{t}{T} \sin 2\pi n \frac{t_s}{T} \right) . \qquad (2)$$

....

[2] Точнее: «соответствующее определенному элементу телесного угла $d\varkappa$».

Сравнивая выражения (2) и (*), получаем

$$A_n = a_n \sum_s \cos 2\pi n \frac{t_s}{T},$$

$$B_n = a_n \sum_s \sin 2\pi n \frac{t_s}{T}. \qquad (3)$$

Здесь n — очень большое число, t_s может принимать любое значение от 0 до T, так что отдельные слагаемые

$$\cos 2\pi n \frac{t_s}{T} \text{ и } \sin 2\pi n \frac{t_s}{T}$$

случайно распределены в интервале от $+1$ до -1 и с равной вероятностью могут быть как положительными, так и отрицательными. Если мы сумеем доказать, что для комбинации сумм таких величин соотношение (1) вообще выполняется, то тем самым будет доказана невозможность обнаружить какой-либо принцип упорядочения в излучении, распространяющемся в пустом пространстве.

§ 2. Общая математическая формулировка проблемы

Итак, поставим следующую математическую задачу. Дано очень большое число элементов, числовые значения которых α (например, t_s) подчиняются известному статистическому закону. От каждого из этих числовых значений берутся некоторые функции $f_1(\alpha)$, $f_2(\alpha)$,... $\left(\text{например, } \sin 2\pi n \frac{t_s}{T} \text{ и } \cos 2\pi n \frac{t_s}{T}\right)$. Эти функции мы подчиним еще одному условию. Именно, из вероятности, что одна из величин α лежит между α и $\alpha + d\alpha$, получается статистический закон для f; вероятность $\varphi(f)\,df$ того, что f имеет числовое значение между f и $f + df$, всегда пусть будет такой, что среднее значение

$$\bar{f} = \int_{-\infty}^{+\infty} f\varphi(f)\,df = 0.$$

(Легко видеть, что наши функции — синус и косинус — действительно удовлетворяют этому условию; ибо если все значения t_s между 0 и T равновероятны, то средние значения $\sin 2\pi n \frac{t_s}{T}$ и $\cos 2\pi n \frac{t_s}{T}$ обращаются в нуль.)

Объединим теперь (очень большое) число Z таких элементов α в одну систему. Этой системе соответствуют суммы

$$\sum\nolimits_{(Z)} f_1(\alpha), \qquad \sum\nolimits_{(Z)} f_2(\alpha), \ldots$$

(соответственно коэффициенты A_n/a_n, B_n/a_n). Поставим задачу определить статистический закон, которому подчиняется совокупность этих сумм.

Сначала мы поясним один принципиальный момент.

Статистический закон, которому подчиняются сами суммы Σ, совершенно не будет зависеть от числа элементов Z. В этом можно легко убедиться в простом частном случае, когда функции могут принимать только значения $+1$ и -1. Тогда очевидно:

$$\sum\nolimits_{(Z+1)} = \sum\nolimits_{(Z)} \pm 1$$

и

$$\overline{\sum\nolimits_{(Z+1)}^2} = \overline{\sum\nolimits_{(Z)}^2} + 1.$$

Таким образом, средний квадрат суммы растет пропорционально числу элементов. Значит, если мы хотим найти статистический закон, независимый от Z, то надо рассматривать не Σ, но величины

$$S = \frac{\Sigma}{\sqrt{Z}},$$

поскольку отношение $\overline{\Sigma^2}/Z$ остается постоянным.

§ 3. Статистический закон для отдельных S

Прежде чем исследовать совокупность всех величин

$$S^{(n)} = \frac{\sum_{(Z)} f_n(\alpha)}{\sqrt{Z}},$$

найдем вероятностный закон для отдельной такой величины.

Рассмотрим множество N сумм определенного выше типа. Каждому набору принадлежит некоторое числовое значение S. Вследствие статистического распределения α, эти величины удовлетворяют определенному вероятностному закону, так что число систем, для которых значения S лежат между S и $S + dS$, равно

$$dN = F(S)\,dS. \tag{4}$$

Если теперь к системам, состоящим из Z элементов, мы добавим еще по одному элементу, т. е. перейдем от $S_{(Z)}$ к $S_{(Z+1)}$, то отдельные члены нашего множества изменят свои значения и попадут в другой интервал dS. Если же, несмотря на это, окажется возможным получить независимый от Z статистический закон, то при этом переходе число dN не изменится. Таким образом, в данную (в нашем простейшем случае одномерную) область dS должно входить столько же систем, сколько выходит из нее. Обозначая через Φ количество систем, проходящих при переходе от Z к $Z+1$ через определенное числовое значение S_0 как по величине, так и по направлению, мы имеем

$$\operatorname{div} \Phi = 0, \tag{5}$$

следовательно,

$$\frac{d\Phi}{dS} = 0;$$

далее, поскольку Φ для $S = \infty$ должно во всяком случае быть нулем,

$$\Phi = 0. \tag{6}$$

Теперь имеем

$$S_{(Z+1)} = \frac{\sum_{(Z+1)} f(\alpha)}{\sqrt{Z+1}} = S_{(Z)} \sqrt{\frac{Z}{Z+1}} + \frac{f(\alpha)}{\sqrt{Z+1}}$$

или, так как Z — очень большое число,

$$S_{(Z+1)} = S_{(Z)} - \frac{S_{(Z)}}{2Z} + \frac{f(\alpha)}{\sqrt{Z}}. \tag{7}$$

Итак, число Φ складывается из двух частей, одна из которых (Φ_1) возникает из слагаемого $-S/2Z$ и вторая (Φ_2) соответствует $f(\alpha)/\sqrt{Z}$.

Первая часть (Φ_1) содержит все те значения S, которые находились от S_0 на положительном расстоянии $\leqslant S_0/2Z$; эти члены проходят значение S_0 в отрицательном направлении. Поскольку $S_0/2Z$ — очень малое число, количество этих членов с точностью до бесконечно малых величин высшего порядка равно

$$\Phi_1 = -\frac{S_0}{2Z} F(S_0). \tag{8}$$

Вторая часть (Φ_2) складывается из величин, находящихся на любом положительном и отрицательном расстоянии Δ от S_0, причем эти величины положительны или отрицательны, в зависимости от положительного или отрицательного знака Δ. На расстоянии Δ число систем dN равно

$$F(S_0 + \Delta)\, dS = F(S_0 + \Delta)\, d\Delta,$$

или, так как существенны только малые значения Δ,

$$\left[F(S_0)+\Delta\left(\frac{dF}{d\Delta}\right)_{S_0}\right]d\Delta.$$

Из этого числа пересекают значение S_0 в положительном направлении те величины, которые, находясь на отрицательном расстоянии Δ, имеют такое большое значение $f(\alpha)$, что

$$\frac{f(\alpha)}{\sqrt{Z}}\geqslant|\Delta|,$$

т. е.

$$\int\limits_{-\Delta\sqrt{Z}}^{+\infty}\varphi(f)\,df$$

величин. Аналогично, в отрицательном направлении проходит

$$\int\limits_{-\infty}^{-\Delta\sqrt{Z}}\varphi(f)\,df$$

величин. Таким образом, имеем

$$\Phi_2=\int\limits_{-\infty}^{0}d\Delta\left\{F(S_0)+\Delta\left(\frac{dF}{d\Delta}\right)_{S_0}\right\}\int\limits_{-\Delta\sqrt{Z}}^{+\infty}\varphi(f)\,df-$$
$$-\int\limits_{0}^{\infty}d\Delta\left\{F(S_0)+\Delta\left(\frac{dF}{d\Delta}\right)_{S_0}\right\}\int\limits_{-\infty}^{-\Delta\sqrt{Z}}\varphi(f)\,df.$$

Интегрируя по частям, получаем

$$\Phi_2=-\int\limits_{-\infty}^{0}d\Delta\left\{\Delta F(S_0)+\frac{\Delta^2}{2}\left(\frac{dF}{d\Delta}\right)_{S_0}\right\}\varphi(-\Delta\sqrt{Z})\sqrt{Z}-$$
$$-\int\limits_{0}^{\infty}d\Delta\left\{\Delta F(S_0)+\frac{\Delta^2}{2}\left(\frac{dF}{d\Delta}\right)_{S_0}\right\}\varphi(-\Delta\sqrt{Z})\sqrt{Z}.$$

Теперь, поскольку по предположению

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty}f\varphi(f)\,df=0,$$

это выражение (если ввести в качестве переменной $\Delta\sqrt{Z}=f$) принимает вид

$$\Phi_2=-\frac{1}{2Z}\left(\frac{dF}{d\Delta}\right)_{S_0}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}f^2\varphi(f)\,df=-\frac{1}{2Z}\left(\frac{dF}{d\Delta}\right)_{S_0}\overline{f^2}. \tag{9}$$

Подставляя выражения для Φ_1 и Φ_2, определяемые равенствами (8) и (9), в (6), получаем дифференциальное уравнение

$$SF+\overline{f^2}\,\frac{dF}{dS}=0,$$

решение которого соответствует гауссовскому закону ошибок:

$$F=\text{const}\,e^{-\frac{S^2}{2\overline{f^2}}}. \tag{10}$$

§ 4. Статистический закон комбинации всех $S^{(n)}$

Обобщим теперь одномерный случай, рассмотренный в предшествующем параграфе, на произвольное число измерений. На этот раз мы рассмотрим комбинацию из многих величин $S^{(n)}$. Предположим, что число систем в бесконечно малой области $dS^{(1)}dS^{(2)}\ldots$ равно

$$dN=F\,(S^{(1)},\ S^{(2)},\ldots)\ \ dS^{(1)}dS^{(2)}\ \ldots \tag{11}$$

Потребовав, чтобы dN не изменилось при переходе от $S^{(n)}_{(Z)}$ к $S^{(n)}_{(Z+1)}$, мы снова получим дифференциальное уравнение (5)

$$\operatorname{div}\Phi=0.$$

Теперь величина Φ имеет в каждом направлении $S^{(1)}$, $S^{(2)},\ldots$ составляющие, которые мы будем обозначать $\Phi^{(1)}$, $\Phi^{(2)},\ldots$ Таким образом, уравнение (5) принимает вид

$$\sum_n\frac{\partial\Phi^{(n)}}{\partial S^{(n)}}=0.$$

Как и прежде, $S^{(n)}_{(Z)}$ и $S^{(n)}_{(Z+1)}$ связаны уравнением (7); поэтому для вычисления отдельных $\Phi^{(n)}$ полностью применимы рассуждения предыдущего параграфа. Следовательно, имеем

$$\Phi^{(n)}=S^{(n)}F+\overline{f_n^2}\,\frac{\partial F}{\partial S^{(n)}}.$$

Последнее выражение можно упростить еще, предполагая все $\overline{f_n^2}$ равными. Это становится очевидным, если мы умножим отдельные функции f_n на соответствующие постоянные. (В нашем частном случае синуса и косинуса наше упрощающее предположение выполняется само собой.)

Таким образом, мы получаем, наконец, для функции F дифференциальное уравнение

$$\sum_n \frac{\partial}{\partial S^{(n)}}\left(S^{(n)}F + \overline{f^2}\frac{\partial F}{\partial S^{(n)}}\right) = 0. \tag{12}$$

К решению этого дифференциального уравнения мы приходим, рассматривая интеграл по всему пространству:

$$\int \frac{1}{F}\sum_0^{n_1}\left\{\left(S^{(n)}F + \overline{f^2}\frac{\partial F}{\partial S^{(n)}}\right)^2\right\} dS^{(1)}\ldots dS^{(n)} =$$

$$= \int \sum_0^{n_1}\left\{\left(S^{(n)}F + \overline{f^2}\frac{\partial F}{\partial S^{(n)}}\right)\left(S^{(n)} + \overline{f^2}\frac{\partial \ln F}{\partial S^{(n)}}\right) dS^{(1)}\ldots dS^{(n_1)}. \tag{13}$$

Но теперь мы имеем

$$\int \sum_0^{n_1}\left\{\left(S^{(n)}F + \overline{f^2}\frac{\partial F}{\partial S^{(n)}}\right) S^{(n)}\right\} dS^{(1)}\ldots dS^{(n)} =$$

$$= \int\left(F\sum_0^{n_1} S^{(n)2} + \overline{f^2}\sum_0^{n_1} S^{(n)}\frac{\partial F}{\partial S^{(n)}}\right) dS^{(1)}\ldots dS^{(n_1)},$$

или, интегрируя второе слагаемое по частям и учитывая, что на бесконечности $F = 0$, последний интеграл можем записать в виде

$$\int F\left(\sum_0^{n_1} S^{(n)2} - \overline{f^2}n_1\right) dS^{(1)}\ldots dS^{(n_1)}.$$

Но это выражение обращается в нуль, так как

$$\int F S^{(n)2}\, dS^{(1)}\ldots dS^{(n_1)}$$

есть не что иное, как выведенное в последнем параграфе среднее значение $\overline{S^{(n)2}}$, если рассматривается только одна-единственная величина S; для нее из уравнения (10) следует

$$\overline{S^2} = \overline{f^2}.$$

С другой стороны, интегрируя по частям, находим

$$\int\sum\left\{\left(S^{(n)}F+\overline{f^2}\,\frac{\partial F}{\partial S^{(n)}}\right)\overline{f^2}\,\frac{\partial\ln F}{\partial S^{(n)}}\right\}dS^{(1)}\ldots dS^{(n_1)}=$$

$$=\int\overline{f^2}\ln F\sum\left\{\frac{\partial}{\partial S^{(n)}}\left(S^{(n)}F+\overline{f^2}\,\frac{\partial F}{\partial S^{(n)}}\right)\right\}dS^{(1)}\ldots dS^{(n_1)},$$

что, в соответствии с уравнением (12), также обращается в нуль.

Тем самым доказано, что интеграл (13) равен нулю; но вследствие того, что подынтегральное выражение имеет квадратичный характер, это возможно только в том случае, если для каждого n всюду выполняется уравнение

$$S^{(n)}F+\overline{f^2}\,\frac{\partial F}{\partial S^{(n)}}=0. \tag{14}$$

Таким образом, мы получили для F статистический закон, относительно каждой величины $S^{(n)}$ совпадающий с гауссовским законом ошибок

$$F=\mathrm{const}\,e^{-\frac{S^{(1)2}}{2\overline{f^2}}}\,e^{-\frac{S^{(2)2}}{2\overline{f^2}}}\ldots. \tag{15}$$

Следовательно, вероятность некоторой комбинации значений $S^{(n)}$ выражается просто как произведение вероятностей отдельных $S^{(n)}$.

Ясно, что если уравнение (15) выполняется для величин $S^{(1)}$, $S^{(2)}$, ..., то оно будет выполняться и для комбинации величин

$$S^{(n')}=a_nS^{(n)}.$$

В этом случае вместо $\overline{f^2}$ в показатель войдут величины $\alpha_n^2\overline{f^2}$. Но коэффициенты A_n, B_n нашей физической задачи имеют вид $S^{(n)\prime}$; именно, мы должны положить

$$S^{(n)}=\frac{A_n}{a_n\sqrt{\bar Z}},$$

и, следовательно,

$$\alpha_n=a_n\sqrt{\bar Z}.$$

Тем самым доказана также справедливость соотношения (1) и невозможность вывести теоретико-вероятностное соотношение между коэффициентами рядов Фурье, изображающих тепловое излучение.

Поступила 29 августа 1910 г.

21

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ РЕЗОНАТОРА В ПОЛЕ ИЗЛУЧЕНИЯ*

(*Совместно с Л. Хопфом*)

§ 1. Ход рассуждений

Разными способами уже было показано и в настоящее время, пожалуй, всеми признано, что последовательное применение в теории излучения наших современных представлений о распределении и о распространении электромагнитной энергии, с одной стороны, и о статистическом распределении энергии — с другой, может привести только к так называемому закону излучения Рэлея — Джинса. Так как этот закон противоречит опыту, необходимо внести изменение в основы применяемых для его вывода теорий. Не раз уже высказывалось предположение, что применение статистических законов распределения энергии к излучению или к быстро осциллирующим движениям (резонаторов) не вполне корректно. В настоящем исследовании будет, однако, показано, что такой сомнительный путь является вовсе не обязательным и что для вывода формулы излучения Рэлея достаточно применять закон равнораспределения энергии только к поступательному движению молекул и осцилляторов. Применимость же этого закона достаточно убедительно доказана успехами кинетической теории газов. Поэтому мы можем сделать вывод, что только более принципиальное и далеко идущее изменение фундаментальных понятий позволит прийти к закону излучения, лучше согласующемуся с опытом.

Рассмотрим подвижный электромагнитный осциллятор [1], который, с одной стороны, испытывает воздействие поля излучения, а с другой, обладая массой m, взаимодействует с молекулами, находящимися в поле

* *Statistische Untersuchung der Bewegung eines Resonators in einem Strahlungsfeld.* (Mit L. Hopf.) Ann. Phys., 1910, 33, 1105—1115.

[1] Ради простоты мы предположим, что осциллятор колеблется только вдоль оси Z и движется только по оси X.

излучения. Если бы существовало только последнее взаимодействие, то среднее значение квадрата импульса поступательного движения полностью определялось бы соотношениями статистической механики. В нашем случае существует еще и взаимодействие осциллятора с полем излучения. Чтобы было возможным статистическое равновесие, это последнее взаимодействие не должно изменять величину указанного среднего значения. Другими словами, средний квадрат импульса поступательного движения, совершаемого осциллятором под действием *одного только излучения*, должен быть таким же, каким он был бы согласно статистической механике в результате одного только механического воздействия молекул. Тем самым задача сводится к определению среднего квадрата импульса $\overline{(mv)^2}$, который осциллятор принимает под действием только излучения.

Это среднее значение в момент времени $t = 0$ должно быть таким же, как и в момент $t = \tau$, так что имеем:

$$\overline{(mv)^2_{t=0}} = \overline{(mv)^2_{t=\tau}}.$$

Для дальнейшего целесообразно различать двоякого рода силы, действующие на осциллятор со стороны излучения.

1. Силу сопротивления K, с которой давление излучения противодействует прямолинейному движению осциллятора. При пренебрежении членами порядка $(v/c)^2$ (c — скорость света) эта сила пропорциональна скорости v, так что можно написать: $K = -Pv$. Предполагая далее, что за время τ скорость v заметно не изменяется, приравняем импульс, создаваемый этой силой, выражению $-Pv\tau$.

2. Флуктуации Δ электромагнитного импульса, возникающие в случайном поле излучения вследствие движения электрических зарядов. Последние могут быть как положительными, так и отрицательными и в первом приближении не зависят от того обстоятельства, что осциллятор движется.

Эти импульсы прибавляются за время τ к начальному импульсу $(mv)_{t=0}$, и наше уравнение принимает вид

$$\overline{(mv)^2_{t=0}} = \overline{(mv_{t=0} + \Delta - Pv\tau)^2}. \qquad (1)$$

Увеличивая массу m, можно всегда сделать пренебрежимо малым умножаемый на τ^2 член в правой части уравнения (1). Далее, умножаемый на $\overline{v\Delta}$ член обращается в нуль, так как v и Δ совершенно независимо могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Заменяя еще $m\overline{v^2}$ температурой Θ с помощью известного из кинетической теории газов соотношения

$$m\overline{v^2} = \frac{R}{N}\Theta$$

(R — абсолютная газовая постоянная, N — число Лошмидта), мы придаем уравнению (1) следующий вид:

$$\overline{\Delta^2} = 2\frac{R}{N} P\Theta\tau. \tag{2}$$

Итак, нам нужно лишь определить из электродинамического рассмотрения $\overline{\Delta^2}$ и P (или $\overline{K}$), и тогда уравнение (2) даст закон излучения.

§ 2. Вычисление силы $\overline{K}$ [2]

Чтобы найти силу, с которой излучение противодействует движению осциллятора, мы сначала вычислим силу, действующую на покоящийся осциллятор, и затем преобразуем ее по формулам, следующим из теории относительности.

Предположим, что осциллятор с собственной частотой ν_0 свободно колеблется вдоль оси z прямоугольной системы координат (x, y, z). Обозначим через $\mathfrak{E}$ и $\mathfrak{H}$ напряженности внешнего электрического и магнитного поля; тогда дипольный момент осциллятора f подчиняется, по Планку [3], дифференциальному уравнению:

$$16\pi^4\nu_0^3 f + 4\pi^2\nu_0 \ddot{f} - 2\sigma \dddot{f} = 3\sigma c^3 \mathfrak{E}_z. \tag{3}$$

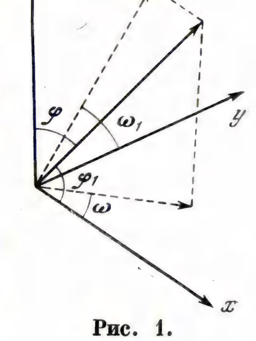


Рис. 1.

Здесь σ — постоянная, характеризующая затухание осциллятора вследствие испускания света.

Пусть теперь на осциллятор падает плоская волна; ее луч пусть составляет с осью z угол φ, а проекция луча на плоскость xy составляет с осью x угол ω. Если мы разложим эту волну на две поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях волны так, что напряженность электрического поля одной лежит в плоскости луч — осциллятор, а электрическое поле второй перпендикулярно этой плоскости, то, очевидно, только первая волна будет сообщать осциллятору некоторый импульс. Если мы запишем напряженность электрического поля этой первой волны в виде ряда Фурье

$$\mathfrak{E} = \sum_n A_n \cos\left\{\frac{2\pi n}{T}\left(t - \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c}\right) - \vartheta_n\right\}, \tag{4}$$

[2] Ср. также: M. Abraham. Ann. Phys., 1904, 14, 273.

[3] M. Plank. Vorlesungen uber die Theorie der Wärmestrahlung, p. 113. (См. перевод: М. Планк. Лекции по теории теплового излучения. М.— Л., 1935, стр. 126.— *Ред.*).

где T означает очень большое время, то направляющие косинусы α, β, γ луча будут выражаться через φ и ω следующим образом:

$$\alpha = \sin\varphi\cos\omega, \qquad \beta = \sin\varphi\sin\omega, \qquad \gamma = \cos\varphi,$$

и рассматриваемые в дальнейших вычислениях компоненты электрического и магнитного поля примут вид

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= \mathfrak{E}\cos\varphi\cos\omega, \\ \mathfrak{E}_z &= -\mathfrak{E}\sin\varphi, \\ \mathfrak{H}_y &= \mathfrak{E}\cos\varphi\sin\omega. \end{aligned} \tag{5}$$

Пондеромоторная сила, действующая на осциллятор, есть

$$k = f\frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial z} + \frac{1}{c}\left[\frac{df}{dt}\mathfrak{H}\right].$$

Чтобы это соотношение, а также уравнение (3) выполнялись, необходимо предположить, что размеры осциллятора всегда остаются малыми по сравнению с длинами волн рассматриваемого излучения. Составляющая по оси x пондеромоторной силы k_x имеет вид

$$k_x = \frac{\partial\mathfrak{E}_x}{\partial z} f - \frac{1}{c}\mathfrak{H}_y\frac{df}{dt}. \tag{6}$$

Решая уравнение (3)[4], с учетом равенств (4) и (5) получаем

$$f = -\frac{3c^3}{16\pi^3}T^3\sin\varphi\sum_n A_n\frac{\sin\gamma_n}{n^3}\cos(\tau_n - \gamma_n),$$

$$\dot{f} = \frac{3c^3}{8\pi^2}T^2\sin\varphi\sum_n A_n\frac{\sin\gamma_n}{n^2}\sin(\tau_n - \gamma_n),$$

где введено сокращение

$$\tau_n = 2\pi n\frac{t}{T} - \vartheta_n$$

и γ_n определяются соотношением

$$\operatorname{ctg}\gamma_n = \frac{\pi\nu_0(\nu_0^2 - n^2/T^2)}{\sigma n^3/T^3}.$$

[4] M. Planck. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, p. 114.

Поскольку далее [5]

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z} = \frac{2\pi}{cT} \cos^2 \varphi \cos \omega \sum_n n A_n \sin^2 \tau_n,$$

то k_x представляется двойной суммой:

$$k_x = -\frac{3c^2}{8\pi} T^2 \cos^2 \varphi \sin \varphi \cos \omega \sum_n \sum_m A_n \frac{\sin \gamma_n}{n^3} A_m m \cos(\tau_n - \gamma_n) \sin \tau_m -$$
$$- \frac{3c^3}{8\pi} T^2 \sin \varphi \cos \omega \sum_n \sum_m A_n \frac{\sin \gamma_n}{n^2} A_m \sin(\tau_n - \gamma_n) \cos \tau_m.$$

Вследствие независимости углов ϑ друг от друга при усреднении играют роль только члены с $n = m$, [6] и мы получаем[7]:

$$\bar{k}_x = \frac{3c^2}{16\pi^2} T^2 \sin^3 \varphi \cos \omega \sum_n A_n^2 \frac{\sin \gamma_n}{n^2} = \frac{3c^2}{16\pi^2} \overline{A_{\nu_0 \tau}^2} T \frac{\sigma}{2\nu_0} \sin^3 \varphi \cos \omega. \quad (7)$$

Это и есть среднее значение x-компоненты силы, с которой падающая в направлении φ, ω волна действует на покоящийся осциллятор.

Если осциллятор движется в направлении оси x со скоростью v, то лучше всего заменить углы φ, ω углом φ_1 между лучом и осью x и углом ω_1 между проекцией луча на плоскость yz и осью y. Тогда будут выполняться соотношения

$$\cos \varphi_1 = \sin \varphi \cos \omega,$$
$$\sin \varphi_1 \cos \omega_1 = \sin \varphi \sin \omega,$$
$$\sin \varphi_1 \sin \omega_1 = \cos \varphi.$$

К значениям силы $\overline{k'_x}$, действующей на движущийся осциллятор, нас приведут формулы преобразования теории относительности [8]

$$A' = A\left(1 - \frac{v}{c} \cos \varphi_1\right),$$

[5] Собственно, это выражение для $\partial \mathfrak{E}_x / \partial z$, а также для $\mathfrak{H}_y$ следовало бы дополнить компонентами волны, поляризованной перпендикулярно волне, возбуждающей осциллятор; однако ясно, что вследствие независимости фаз эти выражения ничего не добавляют к среднему значению силы.

[6] Эта независимость следует из конечного результата предшествующей статьи.

[7] M. Planck. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, p. 122.

[8] A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 941. (Том 1, статья 1).

$$T' = T\left(1 + \frac{v}{c}\cos\varphi_1\right),$$

$$\nu' = \nu\left(1 - \frac{v}{c}\cos\varphi_1\right),$$

$$\cos\varphi_1' = \frac{\cos\varphi_1 - \frac{v}{c}}{1 - \frac{v}{c}\cos\varphi_1}, \qquad \omega_1' = \omega_1.$$

Тогда находим

$$\overline{k_x'} = \frac{3c^2}{16\pi^2}\overline{A'^2_{\nu_0'T'}}T'\frac{\sigma}{2\nu_0'}(1 - \sin^2\varphi_1'\sin^2\omega_1')\cos\varphi_1'.$$

Теперь, пренебрегая членами порядка $(v/c)^2$, получаем

$$\overline{A'^2_{\nu_0'T'}} = \overline{A^2_{\nu_0 T}}\left(1 - 2\frac{v}{c}\cos\varphi_1\right)$$

или, поскольку мы должны относить все к собственной частоте ν_0' движущегося осциллятора,

$$\overline{A'^2_{\nu_0'T'}} = \overline{A^2}_{\nu_0'\left(1+\frac{v}{c}\cos\varphi_1\right)T}\left(1 - 2\frac{v}{c}\cos\varphi_1\right) =$$

$$= \left\{\overline{A^2_{\nu_0'T}} + \nu_0'\frac{v}{c}\cos\varphi_1\left(\frac{d\overline{A^2}}{d\nu}\right)_{\nu_0 T}\right\}\left(1 - 2\frac{v}{c}\cos\varphi_1\right)\cdot$$

Выразим теперь величину $\overline{A}^2T$ через среднюю плотность излучения ρ. Среднюю энергию плоской волны, приходящей с определенного направления, мы положим равной плотности энергии внутри конуса с углом раствора $d\varkappa$. Учитывая еще равенство напряженностей электрического и магнитного полей, а также суммируя по двум плоскостям поляризации, мы получаем соотношение

$$\rho\frac{d\varkappa}{4\pi} = \frac{1}{8\pi}\frac{\overline{A}^2T}{2}\cdot 2\cdot 2.$$

Тогда наше выражение для силы приобретает вид

$$\overline{k_x'} = \frac{3c^2}{16\pi^2}\frac{\sigma}{2\nu_0'}\left\{\rho_{\nu_0'} + \nu_0'\frac{v}{c}\cos\varphi_1\left(\frac{d\rho}{d\nu}\right)_{\nu_0'}\right\}\left(\cos\varphi_1 - \frac{v}{c}\right)\times$$

$$\times\left(1 - \frac{\sin^2\varphi_1}{1 - 2\frac{v}{c}\cos\varphi_1}\sin^2\omega_1\right)d\varkappa. \qquad (8)$$

Наконец, интегрируя еще по всем углам раствора, мы получаем искомое выражение для полной силы:

$$\bar{K} = -\frac{3c\sigma}{10\pi\nu_0'}\,v\left\{\rho_{\nu_0'} - \frac{\nu_0'}{3}\left(\frac{d\rho}{d\nu}\right)_{\nu_0'}\right\}. \tag{9}$$

§ 3. Вычисление среднего квадрата флуктуаций импульса $\bar{\Delta}^2$

Вычисление среднего квадрата флуктуаций импульса намного проще, чем вычисление пондеромоторной силы, так как необходимость преобразования по формулам теории относительности теперь отпадает [9]. Достаточно разложить в ряд Фурье по времени напряженности электрического и магнитного полей только в начале координат, если только можно доказать, что отдельные компоненты силы в этом выражении являются взаимно независимыми.

Импульс, приобретаемый осциллятором за время τ в направлении x, есть

$$J = \int_0^\tau k_x\,dt = \int_0^\tau\left(\frac{\partial\mathfrak{E}_x}{\partial z}f - \frac{1}{c}\mathfrak{H}_y\frac{df}{dt}\right)dt.$$

Интегрирование по частям дает

$$\int_0^\tau \mathfrak{H}_y\frac{df}{dt}\,dt = [\mathfrak{H}_y f]_0^\tau - \int_0^\tau\frac{\partial\mathfrak{H}_y}{\partial t}f\,dt.$$

Здесь первое слагаемое обращается в нуль, если выбрать соответствующим образом τ или если τ достаточно велико. Полагая еще, в соответствии с уравнением Максвелла,

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\mathfrak{H}_y}{\partial t} = \frac{\partial\mathfrak{E}_z}{\partial x} - \frac{\partial\mathfrak{E}_x}{\partial z},$$

мы получим простое выражение

$$J = \int_0^\tau\frac{\partial\mathfrak{E}_z}{\partial x}f\,dt. \tag{10}$$

[9] Иначе говоря, импульсы переменного знака, возникающие вследствие нерегулярности процесса излучения, могут быть определены для *покоящегося* резонатора.

В это выражение входит только компонента $\mathfrak{E}_z$ и ее производная $\partial\mathfrak{E}_z/\partial x$. Но легко доказать, что они независимы. В самом деле, рассматривая только два встречных цуга волн (при равных углах раствора конуса), мы можем написать

$$\mathfrak{E}_z = \sum\left\{a_n \sin\frac{2\pi n}{T}\left(t - \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c}\right) + b_n \cos\frac{2\pi n}{T}\left(t - \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c}\right) + \right.$$
$$\left. + a_n' \sin\frac{2\pi n}{T}\left(t + \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c}\right) + b_n' \cos\frac{2\pi n}{T}\left(t + \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z)}{c}\right)\right\}$$

и

$$\frac{\partial\mathfrak{E}_z}{\partial x} = \sum\left\{\frac{2\pi n\alpha}{T}\left[-a_n \cos\frac{2\pi n}{T}(\ldots) + b_n \sin\frac{2\pi n}{T}(\ldots) + \right.\right.$$
$$\left.\left. + a_n' \cos\frac{2\pi n}{T}(\ldots) - b_n' \sin\frac{2\pi n}{T}(\ldots)\right]\right\}.$$

Однако величины $a_n + a_n'$, $a_n - a_n'$, ... не зависят ни друг от друга, ни от величины, подобной рассмотренной нами в предыдущей статье величине S. В указанной статье было показано, что для таких величин вероятностный закон комбинации их представляет собой произведение гауссовых распределений отдельных величин. Из сказанного легко заключить, что коэффициенты разложений $\mathfrak{E}_z$ и $\partial\mathfrak{E}_z/\partial x$ не могут быть связаны вероятностным соотношением

Запишем теперь $\mathfrak{E}_z$ и $\partial\mathfrak{E}_z/\partial x$ в виде рядов Фурье

$$\mathfrak{E}_z = \sum_n B_n \cos\left(2\pi n\frac{t}{T} - \vartheta_n\right),$$

$$\frac{\partial\mathfrak{E}_z}{\partial x} = \sum_m C_m \cos\left(2\pi m\frac{t}{T} - \xi_m\right).$$

Тогда получим

$$f = \frac{3c^3}{16\pi^3}T^3\sum_n B_n\frac{\sin\gamma_n}{n^3}\cos\left(2\pi n\frac{t}{T} - \vartheta_n - \gamma_n\right)$$

и

$$J = \frac{3c^3}{16\pi^3}T^3\int\limits_0^\tau dt\sum_m\sum_n C_m B_n\frac{\sin\gamma_n}{n^3}\left[\cos\left\{2\pi(n+m)\frac{t}{T} - \xi_m - \vartheta_n - \gamma_n\right\} - \right.$$
$$\left. - \cos\left\{2\pi(n-m)\frac{t}{T} + \xi_m - \vartheta_n - \gamma_n\right\}\right].$$

При интегрировании по t получаются два слагаемых с множителями $1/(n+m)$ и $1/(n-m)$; так как n и m — очень большие числа, первое слагае-

мое крайне мало и им можно пренебречь. Таким образом, мы получаем выражение

$$J = -\frac{3c^3}{32\pi^4} T^4 \sum_m \sum_n C_m B_n \frac{\sin \gamma_n}{n^3} \frac{1}{n-m} \cos \delta_{mn} \sin \pi (n-m) \frac{\tau}{T}, \quad (11)$$

где введено сокращенное обозначение

$$\delta_{mn} = \pi (n-m) \frac{\tau}{T} + \xi_m - \vartheta_n - \gamma_n.$$

Тогда J^2 принимает вид четырехкратной суммы по n, m и двум другим переменным n' и m'. При вычислении среднего значения $\overline{J^2}$ мы должны учитывать, что углы δ_{mn} и $\delta_{m'n'}$ полностью независимы друг от друга и при усреднении играют роль только те члены, в которых эта независимость не проявляется. Очевидно, это имеет место только для случая, когда

$$m = m' \text{ и } n = n';$$

мы получаем искомое среднее значение:

$$\overline{J^2} = \left(\frac{3c^3T^4}{32\pi^4}\right)^2 \sum_m \sum_n \frac{1}{2} C_m^2 B_n^2 \left(\frac{\sin \gamma_n}{n^3}\right)^2 \frac{1}{(n-m)^2} \sin^2 \pi (n-m) \frac{t}{T}.$$

Так как

$$\sum_m \frac{1}{(n-m)^2} \sin^2 \pi (n-m) \frac{t}{T} = \frac{1}{T} \int_0^\infty \frac{1}{(\nu-\mu)^2} \sin^2 (\nu-\mu) \pi\tau \cdot d\mu = \frac{\pi^2 \tau}{T}$$

и

$$\sum_n \frac{\sin^2 \gamma_n}{n^6} = \frac{1}{T^5} \int_0^\infty \frac{\sin \gamma_n}{\nu^6} d\nu = \frac{1}{T^5} \frac{\sigma}{2\nu_0^5},$$

то $\overline{J^2}$ принимает вид

$$\overline{J^2} = \left(\frac{3c^3}{32\pi^3}\right) \frac{\sigma\tau}{4\nu_0^5} \overline{B^2_{\nu_0 T}}\, \overline{C^2_{\nu_0 T}} T^2. \quad (12)$$

Теперь имеем

$$\overline{J^2} = \overline{(J+\Delta)^2} = \overline{J^2} + 2\overline{J}\overline{\Delta} + \overline{\Delta^2};$$

поскольку средние значения $\overline{J}$ и $\overline{\Delta}$ обращаются в нуль, выражение (12) определяет как раз среднее значение квадрата флуктуаций импульса. Остается еще выразить через плотность излучения ρ_{ν_0} средние значения амплитуд $\overline{B^2_{\nu_0 T}}$ и $\overline{C^2_{\nu_0 T}}$.

Для этого мы должны снова рассмотреть излучение, приходящее с различных направлений, и, как это было сделано выше, связать амплитуду излучения, приходящего с определенного направления, с плотностью энергии с помощью соотношения

$$\overline{A^2_{\nu_0 T}}T = \rho_{\nu_0} d\varkappa.$$

Амплитуда есть сумма по всем углам падения:

$$B_{\nu_0 T} = \sum A_{\nu_0 T} \sin\varphi,$$

и, значит,

$$\overline{B^2_{\nu_0 T}}T = \overline{A^2_{\nu_0 T}}T \sum \sin^2\varphi = \frac{8}{3}\pi\rho_{\nu_0}. \qquad (13)$$

Аналогично получается

$$\overline{C^2_{\nu_0 T}}\,T = \left(\frac{2\pi\nu}{c}\right)^2 \overline{A^2_{\nu_0 T}}T \sum \sin^4\varphi\cos^2\omega = \frac{64}{15}\,\frac{\pi^3\nu_0^2}{c^2}\,\rho_{\nu_0}. \qquad (14)$$

Таким образом, подставляя (13) и (14) в соотношение (12), мы, наконец, получаем

$$\overline{\Delta^2} = \frac{c^4\sigma\tau}{40\pi^2\nu_0^3}\,\rho^2_{\nu_0}. \qquad (15)$$

§ 5. Закон излучения

Подставляя теперь найденные значения (9) и (15) $\overline{K}$ и $\overline{\Delta^2}$ в наше уравнение (2), мы получаем дифференциальное уравнение, содержащее закон излучения

$$\frac{c^3 N}{24\pi R\Theta\nu^2}\,\rho^2 = \rho - \frac{\nu}{3}\,\frac{d\rho}{d\nu};$$

интегрирование этого уравнения дает

$$\rho = \frac{8\pi R\Theta\nu^2}{c^3 N}. \qquad (16)$$

Это хорошо известный закон излучения Рэлея, находящийся в вопиющем противоречии с опытом. Следовательно, в основах нашей теории должно скрываться утверждение, не соответствующее реальным явлениям, происходящим при тепловом излучении.

Поэтому рассмотрим эти основы более внимательно и критически.

Причину того, что все точные статистические методы в теории излучения приводят к закону Рэлея, стараются искать в применении этих методов к самому излучению. Планк [10] с известным правом противопоставил такие аргументы выводу Джинса. Однако при нашем рассмотрении вовсе не шла речь о каком-либо произвольном приложении статистических методов к излучению; закон равнораспределения энергии применялся только к поступательному движению осцилляторов. Но успехи кинетической теории газов свидетельствует о том, что для поступательного движения этот закон можно считать вполне доказанным.

Итак, использованные в нашем выводе теоретические предпосылки, содержащие, по-видимому, неправильное допущение, совпадают с основами теории дисперсии света в абсолютно прозрачных телах. Отличие реальных явлений от выводов из этих основ заключается в том, что в действительности существуют еще иные флуктуации импульса, которые в случае коротковолнового излучения имеют величину несравненно большую, чем флуктуации, описываемые теорией [11].

Цюрих, август 1910 г.

Поступила 29 августа 1910 г.

---

[10] M. Planck. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, p. 178.

[11] Ср. A. Einstein. Phys. Zs., 1909, 10, 185 (статья 17). Существенно новое в настоящей работе состоит в том, что в ней впервые точно вычислены флуктуации импульса.

22

ТЕОРИЯ ОПАЛЕСЦЕНЦИИ В ОДНОРОДНЫХ ЖИДКОСТЯХ И ЖИДКИХ СМЕСЯХ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ*

Смолуховский в важной теоретической работе[1] показал, что опалесценцию как в жидкостях около критического состояния, так и в жидких смесях вблизи критического состава можно просто объяснить с точки зрения молекулярной теории теплоты. Это объяснение основывается на следующем общем выводе из принципа Больцмана, связывающего энтропию и вероятность: замкнутая система за бесконечно большой промежуток времени проходит через все состояния, совместимые с ее (постоянным) значением энергии. Однако статистическая вероятность состояния при этом заметно отличается от нуля только тогда, когда работа, которую согласно термодинамике необходимо совершить для того, чтобы получить данное состояние из состояния идеального термодинамического равновесия, по порядку величины будет равна кинетической энергии молекулы одноатомного газа для рассматриваемой температуры.

Если же работа, необходимая для того, чтобы в объемах жидкости с линейным размером порядка длины волны создать заметные отклонения от средней плотности или от среднего состава смеси, будет мала, то, очевидно, должно происходить явление опалесценции (явление Тиндаля). Смолуховский показал, что вблизи критического состояния это условие действительно выполняется; однако он не вычислял количество света, рассеянного вследствие опалесценции. Этот пробел должен быть восполнен ниже.

* *Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes.* Ann. Phys., 1910, 33, 1275—1298.

[1] M. v. Smoluchowski. Ann. Phys., 1908, 25, 205.

§ 1. Общие замечания о принципе Больцмана

Принцип Больцмана можно сформулировать в виде соотношения

$$S = \frac{R}{N} \ln W + \text{const}. \tag{1}$$

Здесь
R — универсальная газовая постоянная, N — число молекул в грамм-молекуле, S — энтропия, W — величина, обычно называемая «вероятностью» того состояния, которому соответствует данное значение энтропии S.

Обычно W приравнивается числу разных возможных способов (комплексий), которыми может быть мысленно реализовано данное состояние, в смысле молекулярно-кинетической теории не полностью определенное наблюдаемыми параметрами системы. Для вычисления W необходима *законченная* (например, молекулярно-кинетическая) теория рассматриваемой системы. Поэтому кажется сомнительным, допустимо ли при таком подходе придавать какой-либо смысл принципу Больцмана *самому по себе*, т. е. без *законченной* молекулярно-механической или иной элементарной теории, которая бы полностью описывала элементарные процессы. Соотношение (1), не дополненное элементарной теорией или, иначе говоря, рассматриваемое с феноменологической точки зрения, выглядит бессодержательным.

Однако принцип Больцмана приобретает содержание, независимое от какой-либо элементарной теории, если обобщить молекулярно-кинетическое положение о том, что необратимость физических процессов является только кажущейся.

Действительно, допустим, что состояние некоторой системы в феноменологическом смысле определяется принципиально наблюдаемыми переменными $\lambda_1, \ldots, \lambda_n$. Пусть каждому состоянию Z соответствует некая комбинация значений этих величин. Если система замкнута, то ее энергия — и притом вообще только одна эта функция рассматриваемых величин — сохраняется. Представим себе все состояния системы $Z_1, \ldots, Z_l$, совместимые с значением ее энергии. Если необратимость системы не носит принципиального характера, то наша система с течением времени будет снова и снова проходить через эти состояния $Z_1, \ldots, Z_l$. При этом предположении можно говорить о вероятности отдельных состояний в следующем смысле. Если мы, наблюдая за системой очень долгое время Θ, определим ту часть τ_1 времени Θ, в течение которой система находится в состоянии Z_1, то дробь τ_1/Θ даст нам вероятность состояния Z_1. Аналогично определяется вероятность и остальных состояний Z. Следуя Больцману, мы должны объяснять кажущуюся необратимость тем, что вероятности состояний разные, и система, очевидно, будет переходить в состояния с большей веро-

ятностью, если она находится в состоянии с относительно меньшей вероятностью. Очевидная полная обусловленность необратимых явлений объясняется тем, что вероятности отдельных состояний *различны по порядку величины*, и из всех состояний, примыкающих к данному состоянию Z, за этим состоянием практически всегда будет следовать *одно* состояние, обладающее подавляющей по сравнению с прочими вероятностью.

Только что рассмотренная вероятность, не требующая для своего определения никакой элементарной теории, и есть та вероятность, которая связывается с энтропией соотношением (1). Легко видеть, что для вероятности, определенной указанным способом, соотношение (1) должно выполняться. Ведь энтропия — это такая функция, которая никогда не убывает (в пределах применимости термодинамики) ни в каком процессе, происходящем в изолированной системе. Существуют и другие функции, обладающие этим свойством; но все они, если энергия E является единственной постоянной во времени функцией системы, имеют вид $\varphi(S, E)$, причем производная $\partial\varphi/\partial S$ всегда положительна. Так как вероятность W также не убывает ни в каком процессе, то она также есть функция только S и E, или — если сравниваются только состояния с равной энергией — функция только S. То, что соотношение (1) является единственно возможным соотношением между S и W, можно, как известно, доказать с помощью теоремы, что энтропия целой системы, состоящей из подсистем, равна сумме энтропий подсистем. Этим способом соотношение (1) можно доказать для всех состояний Z, принадлежащих одному значению энергии.

Против такого понимания принципа Больцмана выдвигается прежде всего следующее возражение. Можно говорить о статистической вероятности не *одного состояния*, но только некоторой *области состояний*. Эта область определяется частью g «поверхности энергии» $E(\lambda_1, \ldots, \lambda_n)$. Очевидно, с увеличением выбранной части энергетической поверхности W убывает до нуля. Поэтому соотношение (1) не имело бы никакого смысла, если бы связь между S и W не носила совершенно особого характера. В самом деле, в соотношении (1) $\ln W$ умножается на крайне малый множитель R/N. Если мы представим себе, что W определяется для настолько большой области G_w, что размеры ее лежат на пределе наблюдаемого, то $\ln W$ будет иметь определенное значение. Если область уменьшить даже в e^{10} раз, то правая часть уменьшится на исчезающую малую величину $10(R/N)$. Поэтому, если выбрать область, по величине хотя и малую по сравнению с наблюдаемыми размерами, но все же настолько большую, что $(R/N)\ln(G_w/G)$ будет пренебрежимо малым числом, то соотношение (1) будет иметь достаточно точный смысл.

До сих пор мы предполагали, что параметры $\lambda_1, \ldots, \lambda_w$ определяют состояние рассматриваемой системы в феноменологическом смысле полностью. Но соотношение (1) сохраняет свое значение и в том случае, если мы по-

ставим вопрос о вероятности состояния, неполностью определенного в феноменологическом смысле. Действительно, рассмотрим вопрос о вероятности состояния, определенного известными значениями параметров $\lambda_1,\ldots,\lambda_\nu$ (причем $\nu < n$) при неизвестных значениях $\lambda_\nu,\ldots,\lambda_n$. Во всех состояниях с данными значениями $\lambda_1,\ldots,\lambda_\nu$ будут преобладать те значения $\lambda_\nu,\ldots,\lambda_n$, которые соответствуют максимуму энтропии системы при постоянных $\lambda_1,\ldots,\lambda_\nu$. В этом случае соотношение (1) будет связывать это максимальное значение энергии с вероятностью *этого* состояния.

§ 2. Об отклонениях от состояния термодинамического равновесия

Рассмотрим теперь следствия соотношения (1), связывающие термодинамические и статистические свойства системы. Соотношение (1) сразу дает вероятность некоторого состояния, если известна его энтропия. Но мы видели, что это соотношение не точное; ведь оно позволяет при известной энтропии определять вероятность W рассматриваемого состояния только по порядку величины. Несмотря на это, из соотношения (1) можно получить точные сведения о статистических свойствах системы, и именно для случая, когда область переменных состояния, для которой W принимает рассматриваемые значения, можно считать бесконечно малой.

Из равенства (1) следует

$$W = \text{const}\, e^{\frac{N}{R} S}.$$

Это соотношение выполняется по порядку величины, если каждому состоянию Z сопоставлять малую область с размерами порядка величины наблюдаемых областей. Постоянная в последнем соотношении определяется по порядку величины из условия, что вероятность W для состояния с максимальной энтропией (равной S_0) по порядку величины равна единице; с этой точностью мы имеем

$$W = e^{\frac{N}{R}(S-S_0)}.$$

Отсюда вытекает, что вероятность dW того, что величины $\lambda_1,\ldots,\lambda_n$ принимают значения соответственно между λ_1 и $\lambda_1 + d\lambda_1,\ldots,\lambda_n$ и $\lambda_n + d\lambda_n$, по порядку величины дается равенством [2]

$$dW = e^{\frac{N}{R}(S-S_0)} d\lambda_1 \ldots d\lambda_n,$$

[2] Мы предполагаем, что области, соответствующие наблюдаемым значениям, ограничены по λ.

и именно в случае, когда система определяется параметрами $\lambda_1, \dots \lambda_n$ (в феноменологическом смысле) неполностью [3]. Точнее, dW отличается от этого выражения только множителем f, так что следует положить

$$dW = e^{\frac{N}{R}(S-S_0)} f\, d\lambda_1 \dots d\lambda_n.$$

Здесь f — функция $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, по порядку величины такая, что она не влияет на порядок величины множителя в правой части [4].

Найдем теперь dW для непосредственной окрестности максимума энтропии. Если ряд Тэйлора в рассматриваемой области сходится, то можно положить

$$S = S_0 - \frac{1}{2}\sum\sum s_{\mu\nu}\lambda_\mu\lambda_\nu + \dots,$$

$$f = f_0 - \sum \lambda_\nu \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda_\nu}\right) + \dots,$$

если для состояния с максимальной энтропией $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots \lambda_n = 0$. В выражении для S двойная сумма, если речь идет о максимуме энтропии, будет существенно положительной. Поэтому вместо λ можно ввести новые переменные так, чтобы двойная сумма превратилась в простую сумму квадратов новых переменных, обозначаемых снова символами λ. Мы получаем

$$dW = \text{const}\, e^{-\frac{N}{2R}\sum s_\nu \lambda_\nu^2 + \dots} \left[f_0 + \sum \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda_\nu}\right)\lambda_\nu\right] d\lambda_1 \dots d\lambda_n.$$

В показатель входят члены, умноженные на очень большое число N/R. Поэтому экспоненциальный множитель в общем практически обращается в нуль уже для таких значений λ, которые вследствие своей малости соответствуют состояниям системы, почти не отклоняющимся от состояния термодинамического равновесия. Для таких малых значений λ множитель f можно заменить его значением f_0 в состоянии термодинамического равновесия. Во всех тех случаях, когда переменные мало отличаются от значений, соответствующих идеальному термодинамическому равновесию, последнюю формулу можно, следовательно, записать в виде

$$dW = \text{const}\, e^{\frac{N}{R}(S-S_0)}\, d\lambda_1 \dots d\lambda_n. \quad (2)$$

[3] В других случаях многообразие возможных состояний вследствие принципа сохранения энергии было бы только $(n-1)$-мерным.

[4] О порядках величин производных функции f мы не знаем ничего. Однако далее мы будем предполагать, что производные f по порядку величины равны самой функции f.

Для таких малых отклонений от термодинамического равновесия, какие рассматриваются в нашем случае, величина $S-S_0$ имеет наглядный смысл. Если мы представим себе, что интересующие нас состояния вблизи термодинамического равновесия создаются обратимым образом с помощью внешнего воздействия, то согласно термодинамике для всякого элементарного процесса выполняется уравнение сохранения энергии

$$dU = dA + T\,dS,$$

где U означает энергию системы, dA — подводимую к системе элементарную работу. Нас интересуют только те состояния, которые может принимать изолированная система, т. е. состояния, принадлежащие одному значению энергии. При переходе такого состояния в следующее соблюдается условие $dU = 0$. Далее, заменяя в предыдущем уравнении температуру T температурой T_0, соответствующей термодинамическому равновесию, мы совершаем пренебрежимо малую ошибку. Тогда это уравнение примет вид

$$dA + T_0\,dS = 0,$$

или

$$\int dS = S - S_0 = \frac{1}{T_0} A, \tag{3}$$

причем A — работа, которую нужно затратить согласно термодинамике, чтобы перевести систему из состояния термодинамического равновесия в рассматриваемое состояние. Следовательно, формулу (2) можно написать в виде

$$dW = \text{const}\, e^{\frac{N}{RT_0} A}\, d\lambda_1 \ldots d\lambda_n. \tag{2a}$$

Выберем теперь параметры λ так, чтобы они обращались в нуль как раз при термодинамическом равновесии. Тогда A в некоторой окрестности можно разложить в ряд Тейлора по λ, и при соответствующем выборе λ это разложение будет иметь вид

$$A + \frac{1}{2}\sum a_\nu \lambda_\nu^2 + \text{Члены более высокой степени по } \lambda,$$

причем все a_ν положительны. Так как, кроме того, величина A в показателе соотношения (2) умножается на очень большой множитель N/RT_0, то в общем случае экспоненциальный множитель будет заметно отличаться от нуля только для очень малых значений A, а следовательно, и для малых значения λ. Для таких малых значений λ в выражении для A можно пренебречь членами более высокой степени, чем вторая.

В этом случае соотношение (2а) приобретет вид гауссовской функции ошибок:

$$dW = \text{const}\, e^{-\frac{N}{2RT_0}\sum a_\nu \lambda_\nu^2}\, d\lambda_1 \ldots d\lambda_n. \tag{2б}$$

Этим важнейшим частным случаем мы и ограничимся в этой работе. Из формулы (2б) немедленно следует, что среднее значение флуктуаций энергии A_ν, соответствующих параметру λ_ν, есть

$$\overline{A_\nu} = \overline{\frac{1}{2}\, a_\nu \lambda_\nu^2} = \frac{RT_0}{2N}\,. \tag{4}$$

Таким образом, эта средняя энергия равна одной трети средней кинетической энергии молекулы одноатомного газа.

§ 3. Об отклонениях пространственного распределения в жидкостях и жидких смесях от равномерного

Обозначим через ρ_0 среднюю плотность однородной жидкости или среднюю плотность компоненты бинарной смеси жидкостей. Вследствие нерегулярности теплового движения плотность ρ в некоторой точке в общем случае будет отличаться от ρ_0. Если жидкость заключена в кубе, ребра которого задаются неравенствами

$$0 < x < L,$$
$$0 < y < L$$

и

$$0 < z < L,$$

то внутри этого куба можно положить

$$\rho = \rho_0 + \Delta,$$
$$\Delta = \sum_\rho \sum_\sigma \sum_\tau B_{\rho\sigma\tau} \cos 2\pi\rho\frac{x}{2L} \cos 2\pi\sigma\frac{y}{2L} \cos 2\pi\tau\frac{z}{L}\,. \tag{5}$$

Величины ρ, σ, τ означают целые положительные числа. Однако здесь необходимо сделать следующее замечание.

Строго можно говорить не о плотности жидкости в некоторой точке пространства, но только о средней плотности в объеме, размеры которого велики по сравнению со средним расстоянием между соседними молекулами. Поэтому члены ряда, для которых одна из величин ρ, σ, τ больше

некоторого предела, не имеют физического смысла. Но из дальнейшего мы увидим, что для нас это обстоятельство несущественно.

Величины $B_{\rho\sigma\tau}$ изменяются во времени таким образом, что в среднем они равны нулю. Возникает вопрос о статистических законах, которым подчиняются величины B. Эти величины играют роль рассмотренных в предыдущем параграфе параметров λ, которые определяют состояние нашей системы в феноменологическом смысле.

Эти статистические законы мы получим, как и в предыдущих параграфах, определяя работу A как функцию величин B. Это можно сделать следующим образом. Если мы обозначим через $\varphi(\rho)$ работу, необходимую для того, чтобы изотермически перевести единицу массы от средней плотности ρ_0 к плотности ρ, то для массы $\rho d\tau$, находящейся в элементе объема $d\tau$ эта работа будет равна

$$\rho\varphi\, d\tau,$$

а для всего жидкого куба —

$$A = \int \rho\varphi\, d\tau.$$

Допустим, что отклонения плотности Δ от среднего значения очень малы, и положим

$$\rho = \rho_0 + \Delta,$$

$$\varphi = \varphi(\rho_0) + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\rho}\right)_0 \Delta + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial\rho^2}\right)_0 \Delta^2 + \ldots$$

Отсюда, поскольку $\varphi(\rho_0) = 0$ и $\int \Delta d\tau = 0$, следует

$$A = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} + \frac{1}{2}\rho\, \frac{\partial^2\varphi}{\partial\rho^2}\right)\int \Delta^2\, d\tau,$$

где мы для простоты опустили индекс «0». Кроме того, в подынтегральном выражении опущены члены четвертой и более высоких степеней, что, очевидно, возможно только тогда, когда не слишком мало́ выражение

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} + \frac{1}{2}\rho\, \frac{\partial^2\varphi}{\partial\rho^2}$$

и не слишком велики члены, умножаемые на Δ^4 и т. д. Но в соответствии с (5)

$$\int \Delta^2\, d\tau = \frac{L^3}{8}\sum_{\rho}\sum_{\sigma}\sum_{\tau} B^2_{\rho\sigma\tau},$$

так как объемные интегралы от двойных произведений обращаются в нуль. Таким образом, имеем

$$A = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} + \frac{1}{2}\rho\,\frac{\partial^2\varphi}{\partial\rho^2}\right)\frac{L^3}{8}\sum_{\rho}\sum_{\sigma}\sum_{\tau} B^2_{\rho\sigma\tau}.$$

Если работу на единицу массы, необходимую для перевода из состояния термодинамического равновесия в состояние с определенной плотностью ρ, мы выразим как функцию удельного объема $(1/\rho) = v$, полагая

$$\varphi(\rho) = \psi(v),$$

то получим еще более простое выражение

$$A = \frac{L^3}{16}\,v^3\,\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\sum_{\rho}\sum_{\sigma}\sum_{\tau} B^2_{\rho\sigma\tau}, \tag{6}$$

причем величины v и $\partial^2\psi/\partial v^2$ берутся для состояния идеального термодинамического равновесия. Заметим, что коэффициенты B входят в выражение для A только в виде квадратов, а не двойных произведений. Значит, величины B представляют собой параметры системы такого же типа, который описывается формулами (2б) и (4) предыдущего параграфа. Поэтому величины B (независимо одна от другой) подчиняются гауссовскому закону распределения ошибок, и соотношение (4) сразу дает

$$\frac{L^3}{8}\,v^3\,\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\,\overline{B^2_{\rho\sigma\tau}} = \frac{RT_0}{N} \tag{7}$$

Таким образом, статистические свойства нашей системы полностью определяются функцией ψ, определяемой термодинамикой.

Заметим, что пренебрежение членами порядка Δ^3 и т. д. законно только в том случае, если производная $\partial^2\psi/\partial v^2$ для идеального термодинамического равновесия не слишком мала и во всяком случае не равна нулю. Последнее имеет место для жидкостей и жидких смесей, находящихся точно в критическом состоянии. Внутри некоторой (очень малой) области вблизи критического состояния формулы (6) и (7) становятся несправедливыми. Однако не существует никаких принципиальных трудностей для усовершенствования теории путем учета в коэффициентах членов высших порядков[5].

....

[5] Ср. M. v. Smoluchowski. Цит. соч., стр. 215.

§ 4. Вычисление рассеяния света почти однородной непоглощающей средой

Определив с помощью принципа Больцмана статистический закон, по которому изменяется в пространстве плотность чистого вещества или концентрация смеси, мы перейдем к исследованию влияния, оказываемого средой на проходящий через нее луч света.

Пусть $\rho = \rho_0 + \Delta$ опять означает плотность в некоторой точке среды, или, если речь идет о смеси,— пространственную плотность одной компоненты. Рассматриваемый свет пусть будет монохроматическим. По отношению к нему среду можно характеризовать показателем преломления g или соответствующей данной частоте кажущейся диэлектрической проницаемостью ε, связанной с показателем преломления соотношением $g = \sqrt{\varepsilon}$. Мы положим

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_0 \Delta = \varepsilon_0 + \iota, \tag{8}$$

где ι и Δ следует рассматривать как бесконечно малые величины.

В каждой точке среды выполняются уравнения Максвелла, которые вследствие того, что мы можем пренебречь влиянием на свет скорости изменения ε со временем, принимают вид

$$\frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = \operatorname{rot} \mathfrak{H}, \qquad \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0,$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = -\operatorname{rot} \mathfrak{E}, \qquad \operatorname{div}(\varepsilon \mathfrak{E}) = 0.$$

Здесь $\mathfrak{E}$ означает напряженность электрического, $\mathfrak{H}$ — напряженность магнитного поля, c — скорость света в пустоте. Исключая $\mathfrak{H}$, получаем

$$\frac{\varepsilon}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} = \Delta \mathfrak{E} - \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{E}, \tag{9}$$

$$\operatorname{div}(\varepsilon \mathfrak{E}) = 0. \tag{10}$$

Пусть теперь $\mathfrak{E}_0$ означает электрическое поле световой волны, которое было бы при постоянном значении ε, или, как мы будем говорить, «поле возбуждающей световой волны». Реальное (полное) поле $\mathfrak{E}$ будет отличаться от $\mathfrak{E}_0$ на бесконечно малое поле опалесценции $\mathfrak{e}$, так что можно положить

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{e} \tag{11}$$

Подставляя выражения (8) и (11) для ε и $\mathfrak{E}$ в уравнения (9) и (10), опуская бесконечно малые члены второго порядка и учитывая, что $\mathfrak{E}_0$

удовлетворяет уравнениям Максвелла с постоянной диэлектрической проницаемостью ε_0, мы получаем

$$\frac{\varepsilon_0}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{e}}{\partial t^2} - \Delta\mathfrak{e} = -\frac{1}{c^2}\iota\frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} - \operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{e}, \qquad (9a)$$

$$\operatorname{div}(\iota\mathfrak{E}_0) + \operatorname{div}(\varepsilon_0\mathfrak{e}) = 0. \qquad (10a)$$

Разлагая (10a) в ряд и учитывая при этом, что $\operatorname{div}\mathfrak{E}_0 = 0$ и $\operatorname{grad}\varepsilon_0 = 0$, находим

$$\operatorname{div}\mathfrak{e} = -\frac{1}{\varepsilon_0}\mathfrak{E}_0\operatorname{grad}\iota.$$

Подставляя это выражение в (9a), получаем

$$\frac{\varepsilon_0}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{e}}{\partial t^2} - \Delta\mathfrak{e} = -\frac{1}{c^2}\iota\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_0}{\partial t^2} + \frac{1}{\varepsilon_0}\operatorname{grad}\{\mathfrak{E}_0\operatorname{grad}\iota\} = \mathfrak{a}, \qquad (9б)$$

причем в правой части стоит обозначенный для краткости через $\mathfrak{a}$ вектор, который следует считать известным. Итак, поле опалесценции $\mathfrak{e}$ и вектор $\mathfrak{a}$ связаны между собой уравнением такого же вида, как и уравнение для векторного потенциала и электрического тока. Решение, как известно, гласит

$$\mathfrak{e} = \frac{1}{4\pi}\int\frac{\{\mathfrak{a}\}_{t_0-(r/V)}}{r}\,d\tau, \qquad (12)$$

где r — расстояние элемента объема $d\tau$ от точки наблюдения поля, $V = c/\sqrt{\varepsilon_0}$ — скорость распространения световых волн. Объемный интеграл берется по всему пространству, в котором поле возбуждающего света $\mathfrak{E}_0$ отлично от нуля. Распространяя этот интеграл только на часть упомянутого пространства, мы получаем часть поля опалесценции, которую возбуждающая световая волна создает, проходя через рассматриваемую часть пространства.

Поставим теперь задачу определить ту часть поля опалесценции, которую создает плоская волна монохроматического возбуждающего света внутри куба

$$0 < x < l,$$

$$0 < y < l,$$

$$0 < z < l.$$

При этом ребро этого куба l пусть будет мало по сравнению с ребром L ранее рассматривавшегося куба.

Пусть плоская волна возбуждающего света описывается выражением

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{A} \cos 2\pi n \left(t - \frac{\mathfrak{n}\mathfrak{r}}{V}\right), \tag{13}$$

причем $\mathfrak{n}$ — единичный вектор нормали к фронту волны (с составляющими α, β, γ), и $\mathfrak{r}$ — радиус-вектор (с составляющими x, y, z), проведенный из начала координат. Выберем для простоты точку на оси X нашей координатной системы на расстоянии D, бесконечно большом по сравнению с l. Для такой точки решение (12) принимает вид

$$\mathfrak{e} = \frac{1}{4\pi D} \int \{\mathfrak{a}\}_{t_1 + \frac{x}{V}} \, d\tau. \tag{12a}$$

Действительно, следует положить

$$t_0 - \frac{r}{V} = t_0 - \frac{D - x}{V},$$

причем для краткости сделана подстановка

$$t_0 - \frac{D}{V} = t_1,$$

и множитель $1/r$ в подынтегральном выражении можно заменить на постоянный с точностью до бесконечно малых величин множитель $1/D$.

Теперь нам необходимо вычислить объемный интеграл в (12а) по нашему кубу с ребром l, подставляя для $\mathfrak{a}$ выражение из (9б). Мы упростим это вычисление, вводя следующие обозначения. Если φ есть скалярная или векторная функция x, y, z и t, то мы положим

$$\varphi\left(x, y, z, t_1 + \frac{x}{V}\right) = \varphi^*,$$

так что φ^*, следовательно, зависит только от x, y и z. Тогда для скаляра φ сразу получается уравнение

$$\operatorname{grad} \varphi^* = (\operatorname{grad} \varphi)^* + \mathfrak{i} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)^*,$$

откуда следует

$$\int (\operatorname{grad} \varphi)^* d\tau = \int \operatorname{grad} \varphi^* \, d\tau - \mathfrak{i} \frac{1}{V} \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)^* d\tau,$$

где $\mathfrak{i}$ — единичный вектор в направлении оси X. Первый интеграл в правой части последнего уравнения преобразуем интегрированием по частям.

Если $\mathfrak{n}$ означает внешнюю нормаль к поверхности объема интегрирования, ds—элемент поверхности, то

$$\int \operatorname{grad} \varphi^* d\tau = \int \varphi^* \mathfrak{n}\, ds.$$

Таким образом, имеем

$$\int (\operatorname{grad} \varphi)^* d\tau = \int \varphi^* \mathfrak{n}\, ds - \mathbf{i} \frac{1}{V} \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^* d\tau. \tag{14}$$

Если функция φ имеет волновой характер, то поверхностный интеграл в правой части нашего уравнения не будет пропорциональным объему интегрирования и вообще не будет представлять для нас интереса. В этом случае интеграл вида

$$\int (\operatorname{grad} \varphi)^* d\tau$$

будет отличаться от нуля только на оси X.

Вычисляя теперь два интеграла, возникающие при подстановке $\mathfrak{a}$ [уравнение (9б)] в интеграл в правой части (12а)

$$\int \mathfrak{a}^* d\tau,$$

легко видеть, что второй из этих интегралов имеет вид левой части уравнения (14), причем $\varphi = \mathfrak{E}_0 \operatorname{grad} \iota$. Так как эта функция в самом деле волнового типа, к тому же обращающаяся в нуль, если ι на поверхности исчезает, то в соответствии с (14) этот второй интеграл может дать вклад только в x-компоненту $\mathfrak{e}$. Более точное рассмотрение показывает, что этот второй интеграл как раз компенсирует x-компоненту первого интеграла. Собственно, это можно и не доказывать, так как компонента $\mathfrak{e}_x$ должна обращаться в нуль вследствие поперечности света. На основании только что сказанного, из уравнений (12а) и (9б) получаем

$$\begin{aligned} \mathfrak{e}_x &= 0, \\ \mathfrak{e}_y &= -\frac{1}{4\pi D c^2} \int \iota \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_{0y}}{\partial t^2} \right)^* d\tau, \\ \mathfrak{e}_z &= -\frac{1}{4\pi D c^2} \int \iota \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_{0z}}{\partial t^2} \right)^* d\tau. \end{aligned} \tag{12}$$

Вычислим теперь $\mathfrak{e}_y$, подставляя во второе из этих равенств выражение (13)

$$\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_{0y}}{\partial t^2} \right)^* = -\mathfrak{A}_y (2\pi n)^2 \cos 2\pi n \left(t_1 + \frac{x}{V} - \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{V} \right).$$

Далее мы заменим ι с помощью соотношений (8) и (5). Таким образом, переставляя знаки суммирования и интегрирования, мы получаем

$$e_y = \frac{\mathfrak{A}_y (2\pi n)^2}{4\pi D c^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau} \iiint \cos 2\pi n \left(t_1 + \frac{(1-\alpha)x - \beta y - \gamma z}{V}\right) \times$$
$$\times \cos\left(2\pi\rho \frac{x}{2L}\right) \cos\left(2\pi\sigma \frac{y}{2L}\right) \cos\left(2\pi\tau \frac{z}{2L}\right) dx\, dy\, dz,$$

где объемный интеграл берется по кубу с ребром l. Объемный интеграл имеет вид

$$J_{\rho\sigma\tau} = \iiint \cos(\lambda x + \mu y + \nu z) \cos \lambda' x \cos \mu' y \cos \nu' z \, dx\, dy\, dz,$$

причем надо учитывать, что λ, μ, ν', λ', μ', ν' должны быть очень большими числами [6]. В этом случае следует положить

$$J_{\rho\sigma\tau} = \left(\frac{1}{2}\right)^3 l^3 \frac{\sin(\lambda-\lambda')\frac{l}{2}}{\frac{(\lambda-\lambda')l}{2}} \frac{\sin(\mu-\mu')\frac{l}{2}}{\frac{(\mu-\mu')l}{2}} \frac{\sin(\nu-\nu')\frac{l}{2}}{\frac{(\nu-\nu')l}{2}} \times$$
$$\times \cos\left[2\pi n t_1 + \frac{(\lambda-\lambda')l}{2} + \frac{(\mu-\mu')l}{2} + \frac{(\nu-\nu')l}{2}\right].$$

При интегрировании мы пренебрегли теми выражениями, которые содержат в знаменателе хотя бы одну из очень больших величин $(\lambda + \lambda')$ и т. д. Очевидно, что J заметно отличается от нуля только для таких ρ, σ, τ, для которых разности $(\lambda - \lambda')$ и т. д. не очень велики. Заметим, что при этом сделана подстановка

$$\lambda = 2\pi n \frac{1-\alpha}{V}, \qquad \lambda' = \frac{\pi\rho}{L},$$
$$\mu = -2\pi n \frac{\beta}{V}, \qquad \mu' = \frac{\pi\sigma}{V}, \qquad (15a)$$
$$\nu = -2\pi n \frac{\gamma}{V}, \qquad \nu' = \frac{\pi\tau}{L}.$$

Полагая для краткости

$$\frac{\mathfrak{A}_y (2\pi n)^2}{4\pi D c^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = A,$$

---

[6] В дальнейшем вычисления проводятся так, как если бы λ, μ, ν были *положительными*. Если это не так, то в уравнении (15) изменится один или несколько знаков. Но конечный результат будет всегда одинаковым.

имеем

$$\mathfrak{e}_y = A \sum_\rho \sum_\sigma \sum_\tau B_{\rho\sigma\tau} J_{\rho\sigma\tau}. \tag{12в}$$

Это равенство в сочетании с соотношениями (15) и (15а) дает мгновенное значение поля опалесценции для каждого момента $t_0 = t_1 + D/V$ в точке $x = D$, $y = z = 0$. Особенно нас интересует средняя интенсивность рассеянного (опалесцентного) света, причем усреднение надо производить как по времени, так и по флуктуациям плотности, вызывающим опалесценцию. В качестве меры этой средней интенсивности может служить среднее значение $\mathfrak{e}^2 = \mathfrak{e}_y^2 + \mathfrak{e}_z^2$. Имеем

$$\mathfrak{e}_y^2 = A^2 \sum_\rho \sum_\sigma \sum_\tau \sum_{\rho'} \sum_{\sigma'} \sum_{\tau'} B_{\rho\sigma\tau} B_{\rho'\sigma'\tau'} J_{\rho\sigma\tau} J_{\rho'\sigma'\tau'},$$

где суммирование производится по всем комбинациям индексов ρ, σ, τ, ρ', σ', τ' — всегда для постоянного значения t_1. Образуем теперь среднее значение этой величины по отношению к различным распределениям плотности. Из формулы (15) видно, что величины $J_{\rho\sigma\tau}$ не зависят от распределения плотности, так же как и величина A. Обозначая среднее значение величины чертой сверху, получаем

$$\overline{\mathfrak{e}_y^2} = A^2 \sum\sum\sum\sum\sum\sum \overline{B_{\rho\sigma\tau} B_{\rho'\sigma'\tau'}} J_{\rho\sigma\tau} J_{\rho'\sigma'\tau'}.$$

Но так как в соответствии с § 3 величины B независимо удовлетворяют гауссовскому закону ошибок (по крайней мере в нашем приближении), то для $\rho \neq \rho'$, $\sigma \neq \sigma'$ и $\tau \neq \tau'$ имеем

$$\overline{B_{\rho\sigma\tau} B_{\rho'\sigma'\tau'}} = 0.$$

Поэтому наше выражение для $\overline{\mathfrak{e}_y^2}$ сводится к

$$\overline{\mathfrak{e}_y^2} = A^2 \sum\sum\sum \overline{B_{\rho\sigma\tau}^2} J_{\rho\sigma\tau}^2.$$

Но это еще не то среднее значение, которое нам требуется найти. Необходимо произвести усреднение также и *по времени*. Время входит лишь в последний множитель выражения для $J_{\rho\sigma\tau}$. Учитывая, что среднее значение по времени до этого множителя равно $1/2$ и полагая для краткости

$$\frac{(\lambda - \lambda')\, l}{2} = \xi, \quad \frac{(\mu - \mu')\, l}{2} = \eta, \quad \frac{(\nu - \nu')\, l}{2} = \zeta, \tag{16}$$

для среднего $\overline{\overline{\mathfrak{e}_y^2}}$ получаем окончательное выражение:

$$\overline{\overline{\mathfrak{e}_y^2}} = \frac{1}{2} A^2 \left(\frac{l}{2}\right)^6 \sum\sum\sum \overline{B^2_{\rho\sigma\tau}} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \frac{\sin^2 \eta}{\eta^2} \frac{\sin^2 \zeta}{\zeta^2}.$$

Но по формуле (7) величина $B^2_{\rho\sigma\tau}$ не зависит от ρ, σ, τ, так что она может быть вынесена из-под знака суммы. Далее, величины ξ, соответствующие последовательным значениям ρ, согласно (16) и (15а) отличаются на $(\pi/2)\times\times(l/L]$, т. е. на бесконечно малые величины. Поэтому тройную сумму можно преобразовать в тройной интеграл. Так как в соответствии со сказанным интервал $\Delta\xi$ между двумя последовательными значениями в тройной сумме удовлетворяет условию

$$\Delta\xi \frac{2}{\pi} \frac{L}{l} = 1,$$

то

$$\sum\sum\sum \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \frac{\sin^2 \eta}{\eta^2} \frac{\sin^2 \zeta}{\zeta^2} = \left(\frac{2}{\pi} \frac{L}{l}\right)^3 \sum\sum\sum \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \frac{\sin^2 \eta}{\eta^2} \frac{\sin^2 \zeta}{\zeta^2} \Delta\xi\Delta\eta\Delta\zeta,$$

причем последняя тройная сумма сразу может быть записана в виде тройного интеграла. Из равенств (16) и (15а) вытекает, что этот интеграл следует брать практически в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, так что он распадается на произведение трех интегралов, каждый из которых равен π. Учитывая это и подставляя значение A, мы получаем с помощью соотношения (7) следующее выражение для $\overline{\overline{\mathfrak{e}_y^2}}$

$$\overline{\overline{\mathfrak{e}_y^2}} = \frac{RT_0}{N} \frac{\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2}{v^2 \frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}} \left(\frac{2\pi n}{c}\right)^4 \frac{l^3}{(4\pi D)^2} \frac{\mathfrak{A}_y^2}{2}$$

или, последовательно вводя удельный объем v и выражая c/n через длину волны возбуждающего света λ,

$$\overline{\overline{\mathfrak{e}_y^2}} = \frac{RT_0}{N} \frac{v\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \frac{\mathfrak{A}_y^2}{2}. \quad (17)$$

При этом опалесцирующий объем, форма которого несущественна, обозначен через Φ. Аналогичная формула получается для z-компоненты, тогда как x-компонента $\mathfrak{e}$ обращается в нуль. Отсюда видно, что интенсивность и поляризация опалесцентного света, испускаемого в заданном направлении, определяется проекцией электрического вектора возбуждающего

света на плоскость, нормальную лучу опалесцентного света, даже если это направление совпадает с направлением возбуждающего света [7].

Если J_e означает интенсивность возбуждающего света, J_0 — интенсивность опалесцентного света в определенном направлении на расстоянии D от места опалесценции, φ — угол между электрическим вектором возбуждающего света и плоскостью, нормальной к рассматриваемому опалесцентному лучу, то в соответствии с формулой (17) имеем

$$\frac{J_0}{J_e} = \frac{RT_0}{N} \frac{v\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \cos^2 \varphi. \tag{17a}$$

Вычислим еще кажущееся поглощение вследствие опалесценции, интегрируя по всем направлениям опалесцентного света. Обозначая через δ толщину пройденного слоя, через α — показатель поглощения ($e^{-\alpha\delta}$ равно степени ослабления интенсивности), получаем

$$\alpha = \frac{1}{6\pi} \frac{RT_0}{N} \frac{v\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4. \tag{18}$$

Большое значение имеет то обстоятельство, что главный результат нашего исследования, выраженный формулой (17a), позволяет найти точное значение постоянной N, т. е. абсолютного размера молекул. В дальнейшем этот результат будет применен к частному случаю однородного вещества, а также к бинарной смеси жидкостей вблизи критического состояния.

§ 5. Однородное вещество

В случае однородного вещества мы имеем

$$\psi = -\int p\, dv,$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v}.$$

[7] Неудивительно, что наш опалесцентный свет разделяет это свойство с тем опалесцентным светом, который получается при рассеянии на взвешенных в жидкости телах, малых по сравнению с длиной волны света. Ведь в обоих этих случаях дело заключается в нерегулярных, быстро меняющихся локальных нарушениях однородности пронизываемого светом вещества.

Далее, используя соотношение Клаузиуса — Мосотти — Лоренца

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} v = \text{const},$$

находим

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)^2 = \frac{(\varepsilon - 1)^2 (\varepsilon + 2)^2}{9v^2}.$$

Подставляя эти значения в формулу (17а), получаем

$$\frac{J_0}{J_e} = \frac{RT_0}{N} \frac{(\varepsilon - 1)^2 (\varepsilon + 2)^2}{9v\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \cos^2 \varphi. \quad (17б)$$

В этой формуле, которая дает отношение интенсивностей опалесцентного и возбуждающего света в случае, когда оно измеряется на расстоянии D от первично освещаемого объема Φ, введены обозначения: R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, N — число молекул в грамм-молекуле, ε — квадрат показателя преломления для длины волны λ, v — удельный объем, $\partial p/\partial v$ — производная давления по объему при постоянной температуре, φ — угол между вектором электрического поля возбуждающей волны и плоскостью, нормальной к рассматриваемому лучу опалесцентного света.

То, что производная $\partial p/\partial v$ должна быть изотермической, а не адиабатической, связано с тем, что из всех состояний, принадлежащих данному распределению плотности, наибольшей энтропией, а значит и самой большой статистической вероятностью при заданной полной энергии, обладает состояние с постоянной температурой.

Если вещество, о котором идет речь, будет идеальным газом, то напрашивается мысль положить $\varepsilon + 2 = 3$. Для этого случая получаем

$$\frac{J_0}{J_e} = \frac{RT_0}{N} \frac{(\varepsilon - 1)^2}{p} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \cos^2 \varphi. \quad (17в)$$

Эта формула, как показывает приблизительный подсчет, позволяет очень хорошо объяснить преимущественное испускание голубого света освещаемой атмосферой [8]. Замечательно при этом, что наша теория *прямо* не использует гипотезу о дискретном строении вещества.

[8] Соотношение (17в) можно также получить, суммируя излучение отдельных молекул газа и предполагая, что последние распределены совершенно беспорядочно. (Ср. R a y l e i g h. Phil. Mag., 1899, 47, 375; Papers, 4, 400). [Ср. Дж. В. С т р э т т (Л о р д Р э л е й). Волновая теория света. М.—Л. 1940, § 25.— *Ред.*]

§ 6. Смесь жидкостей

В случае смеси жидкостей соотношение (17а) также выполняется, если положить, что v = удельному объему единицы массы первой компоненты, ψ = работе, необходимой для того, чтобы перевести обратимым образом единицу массы первой компоненты при постоянной температуре от равновесного удельного объема к некоторому другому удельному объему. В случае, когда сосуществующая с рассматриваемой жидкой смесью газовая фаза (пар) является смесью идеальных газов, а сама жидкая смесь — несжимаемой, величину ψ можно заменить другими величинами, определяемыми на опыте. Тогда мы найдем ψ с помощью следующего элементарного рассмотрения.

Пусть с единичной массой первой компоненты смешана масса k второй компоненты. Тогда k есть мера состава смеси, общая масса которой равна $1 + k$. Эта смесь пусть имеет газовую фазу и пусть p'' — парциальное давление, v'' — удельный объем второй компоненты в газовой фазе. Предположим, что эта система помещена в оболочку с полупроницаемым участком, через которую может отводиться или вводиться только вторая (но не первая) компонента. Пусть во второй, относительно бесконечно большой оболочке находится относительно бесконечно большое количество смеси того состава (обозначаемого k_0), для которого мы хотим вычислить опалесценцию. Пусть вторая смесь также обладает газовой фазой и помещена в оболочке с полупроницаемой стенкой, а p''_0 и v''_0 пусть обозначают соответственно парциальное давление и удельный объем второй компоненты в пространстве газовой фазы. Пусть температура внутри обеих оболочек равна T_0. Вычислим теперь работу $d\psi$, необходимую для того, чтобы с помощью обратимого переноса массы dk газовой фазы второй компоненты из второго сосуда в первый повысить концентрацию k в первом сосуде на dk. Эта работа складывается из трех частей:

$-\frac{dk}{M''} p''_0 v''_0$ (работы изъятия из второго сосуда),

$\frac{dk}{M''} RT_0 \ln \frac{p''}{p''_0}$ (работы изотермического сжатия до парциального давления в первом сосуде),

$+\frac{dk}{M''} p'' v''$ (работы введения в первый сосуд).

При этом объемом жидкости по сравнению с объемом газа можно пренебречь. Здесь «M''» означает молекулярный вес пара второй компоненты. Так как первая и третья части в соответствии с законом Бойля — Мариот-

та дают в сумме нуль, мы получаем

$$d\psi = \frac{RT_0}{M''}\, dk \ln \frac{p''}{p_0''}.$$

Таким образом, функцию ψ можно вычислить непосредственно из концентраций и парциальных давлений. Теперь нам нужно определить $\partial^2\psi/\partial v^2$ для того состояния, которое мы обозначили индексом «0». Имеем

$$\ln\left(\frac{p''}{p_0''}\right) = \ln\left(1 + \frac{p'' - p_0''}{p_0''}\right) = \ln(1+\pi) = \pi - \frac{\pi^2}{2} + \ldots,$$

где π — относительное изменение давления второй компоненты по сравнению с исходным состоянием. Из двух последних соотношений вытекает

$$\frac{\partial\psi}{\partial v} = \frac{RT_0}{M''}\,\frac{\pi - \frac{\pi^2}{2} + \cdots}{\frac{\partial v}{\partial k}}.$$

Дифференцируя еще раз по v и учитывая, что

$$\frac{\partial}{\partial v} = \frac{\frac{\partial}{\partial k}}{\frac{\partial v}{\partial k}},$$

мы получаем, подставляя в результат $\pi = 0$,

$$\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\right)_0 = \frac{RT}{M''}\,\frac{\frac{\partial\pi}{\partial k}}{\left(\frac{\partial v}{\partial k}\right)^2} = \frac{RT_0}{M''}\,\frac{\frac{1}{p''}\frac{\partial p''}{\partial k}}{\left(\frac{\partial v}{\partial k}\right)^2}.$$

Учитывая это, а также то, что

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial v} = \frac{\frac{\partial\varepsilon}{\partial k}}{\frac{\partial v}{\partial k}},$$

запишем формулу (17а) в виде:

$$\frac{J_0}{J_e} = \frac{M''}{N}\,\frac{v\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial k}\right)^2}{\frac{\partial(\ln p'')}{\partial k}}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2}\cos^2\varphi. \qquad (17г)$$

Эта формула, содержащая только доступные эксперименту величины, определяет опалесцентные свойства бинарных смесей жидкостей в той мере, в какой их насыщенные пары можно рассматривать как идеальные газы, вплоть до малой области в непосредственной окрестности критической точки. Однако в этой области, вследствие сильного поглощения света и его сильной зависимости от температуры, количественное исследование приходится пока считать невозможным. Мы повторим здесь обозначения для тех величин, которые не были приведены после формулы (17б); имеем:

M'' — молекулярный вес второй компоненты в газовой фазе; v — объем жидкой смеси, в котором содержится единичная масса первой компоненты; k — масса второй компоненты, приходящаяся на единицу массы первой компоненты; p'' — давление пара второй компоненты.

Чтобы не создавалось впечатления, будто обе компоненты играют в (17г) разную роль, заметим, что существует известное термодинамическое соотношение

$$\frac{1}{M''}\frac{dp''}{p''} = -\frac{1}{M'}\frac{1}{k}\frac{dp'}{p'}.$$

Из него можно заключить, что безразлично, какую компоненту называть первой и какую второй.

Количественное экспериментальное изучение рассмотренных здесь явлений представляло бы большой интерес. Ведь, с одной стороны, было бы очень важно знать, в самом ли деле принцип Больцмана правильно описывает рассмотренные здесь явления, а с другой стороны,— такие исследования могли бы дать точное значение числа N.

Цюрих, октябрь 1910 г.

Поступила 8 октября 1910 г.

23

ТЕОРИЯ КВАНТОВ СВЕТА И ПРОБЛЕМА ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭНЕРГИИ *

Сущность того, что понимают под «теорией квантов света», можно сформулировать следующим образом: излучение с частотой ν может испускаться или поглощаться вполне определенными порциями $h\nu$[1] (и не может испускаться или поглощаться меньшими порциями). Теория квантов света позволяет рассмотреть с единой точки зрения многие группы явлений, остававшихся до сих пор необъясненными. Из этой теории, например, следует закон фосфоресценции Стокса, основные законы испускания катодных лучей под действием видимого и ультрафиолетового света (а также основные законы испускания катодных лучей под действием рентгеновских лучей). В самом деле, кинетическая энергия L катодного излучения, возбужденного фотоэлектрическим способом, возрастает пропорционально (*по крайней мере, почти пропорционально*) частоте света, вызывающего излучение, в соответствии с формулой $L = c + h\nu$, где c — некоторая отрицательная постоянная, зависящая от природы рассматриваемого тела. Вообще можно утверждать, что квантовая теория света является количественным выражением того экспериментального факта, что энергия молекулярных процессов, обусловленных действием света, тем больше, чем больше энергия действующего света.

В настоящее время считается общепринятым, что молекулярная механика приводит к формуле излучения $\rho = K\nu^2 T$, вытекающей из уравнений Максвелла — Лоренца; это было, в частности, показано Джинсом и

---

* *Sur la théorie des quantités lumineuses et la question de la localisation de l'energie electromagnitique.* Arch. Sci. physiques et naturelles., 1910, XXIX, 525—528.

[1] Коэффициент h означает универсальную постоянную, входящую в формулу закона излучения Вина, $\rho = h\nu^3 e^{-(h\nu/RT)}$, и в формулу Планка,

$$\rho = h\nu^3 \frac{1}{e^{(h\nu/RT)} - 1}.$$

Г. А. Лоренцом. Приведенная формула противоречит эксперименту и не содержит постоянной h. Отсюда следует, что основания теории надлежит модифицировать так, чтобы в ней фигурировала постоянная h. Только так можно построить теорию излучения и понять те фундаментальные законы излучения, о которых говорилось выше. Такая перестройка оснований теории до сих пор еще не производилась. Точно так же среди теоретиков не существует единого мнения по поводу следующего вопроса: можно ли объяснить кванты света единым образом, исходя из свойств вещества, испускающего или поглощающего свет, или же электромагнитному излучению, помимо волновой структуры, надлежит приписать еще и такую структуру, в которой энергия излучения должна быть разделена на определенные порции? Как мне кажется, я сумел доказать, что следует принять вторую точку зрения[2]. В основе тех соображений, на которых строится мое доказательство, лежит принцип Больцмана, согласно которому энтропия S и вероятность W некоторого состояния изолированной системы связаны между собой соотношением

$$S = \frac{R}{N} \ln W,$$

где R — газовая постоянная, а N — число молекул, содержащихся в одной грамм-молекуле. Если известны положения и скорости всех молекул рассматриваемой системы, то для каждого состояния этой системы можно вычислить вероятность W, зная ее энтропию S, по указанной формуле. Наоборот, если система задана термодинамически, то энтропия S известна и, зная ее, можно вычислить вероятность каждого состояния системы. Правда, с помощью элементарной теории (например, с помощью молекулярной теории) нельзя найти вероятность W однозначно; однако всякую теорию, которая приводит к неправильному значению вероятности W любого из состояний системы, следует считать неприемлемой. Поэтому энтропию излучения в вакууме можно найти с помощью термодинамики, пользуясь законом излучения черного тела, и тем самым решить следующий вопрос. Рассмотрим две области пространства, заключенных внутри непроницаемых стенок и соединенных друг с другом трубой, которую можно перекрывать. Пусть V — объем одной из областей пространства, V_0 — общий объем обеих областей пространства. Предположим, что внутри этих областей имеется излучение, частота которого заключена между ν и $\nu + d\nu$, а полная энергия равна E_0. Пусть требуется вычислить энтропию S системы при любом возможном распределении энергии E_0 между двумя областями. Зная энтропию S каждого из таких возможных распределений, можно найти вероятность, отвечающую каждому такому рас-

[2] A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 139. (Статья 7).

пределению. Например, этим методом в случае достаточно слабого излучения можно найти, что вероятность того, что вся энергия E_0 заключена в объеме V, задается выражением

$$W = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{E_0}{h\nu}}.$$

Нетрудно показать, что это выражение несовместимо с принципом суперпозиции. Что касается распределения энергии между двумя областями пространства, то излучение ведет себя так, как если бы его энергия была локализована в $E_0/h\nu$ точках, движущихся независимо друг от друга. Отсюда следует, что излучение, если принять во внимание локализацию его энергии, должно обладать структурой, которая не вытекает из обычной теории, если только использование непроницаемых стенок не является недопустимым в наших рассуждениях.

В заключение заметим, что принимаемая обычно локализация энергии (так же, как и количество движения электромагнитного поля) отнюдь не следует из уравнений Максвелла — Лоренца. Более того, можно указать, например, распределение энергии, согласующееся с этими уравнениями, которое в случае статических и стационарных состояний полностью совпадает с распределением, вытекающим из старой теории дальнодействия.

24

О ПОНДЕРОМОТОРНЫХ СИЛАХ, ДЕЙСТВУЮЩИХ НА ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ПРОВОДНИКИ С ТОКОМ, ПОМЕЩЕННЫЕ В МАГНИТНОЕ ПОЛЕ*

На проводник с током, помещенный в магнитное поле H, действует пондеромоторная сила, величина которой задается формулой

$$\mathbf{F} = [\mathbf{iH}], \tag{1}$$

где $\mathbf{i}$ — вектор плотности тока, а выражение в скобках означает векторное произведение.

Эта формула применима, в частности, и в том случае, когда тело проводника не обладает магнитными свойствами, т. е. когда индукция $\mathbf{B}$ равна напряженности магнитного поля $\mathbf{H}$. Если же проводник может намагничиваться, следовательно, если его магнитное состояние характеризуется двумя отличными друг от друга векторами $\mathbf{H}$ и $\mathbf{B}$, то следует поставить вопрос, какой из этих двух векторов приводит к появлению искомой пондеромоторной силы.

До сих пор эту роль приписывали вектору $\mathbf{B}$ и считали, что

$$\mathbf{F} = [\mathbf{iB}]. \tag{2}$$

Однако, рассматривая простой частный случай, мы покажем, что формула (1) справедлива и в случае намагничивающегося проводника.

Пусть D — металлический диск, по которому от центра к краю идет ток. Этот ток поддерживается батареей P. Остальные линии на схеме (см. рис. 1) дополняют цепь.

В силу принципа равенства действия и противодействия, каково бы ни было вещество, из которого изготовлен диск, результирующая всех

* *Sur les forces pondérometrices qui agissent sur des conducteurs ferromagnetiques disposés dans un champ magnétique et parcourus par un courant.* Arch. Sci. physiq. naturelles., 1910, XXX, 323—324.

электродинамических сил, действующих на различные части системы, равна нулю. В частности, равенство нулю этой результирующей должно выполняться и в том частном случае, когда диск D сделан из немагнитного вещества ($\mathbf{B} = \mathbf{H}$).

Рассмотрим далее случай, когда диск сделан из какого-нибудь твердого магнитного металла, например из стали, и представляет собой постоянный магнит, причем его силовые линии являются окружностями с центром в центре диска. В этом случае магнитное поле, возникающее при прохождении тока в диске, налагается на магнитное поле, обусловленное намагниченностью диска. Если напряженность последнего поля мы обозначим через $\mathbf{H}_m$, а его магнитную индукцию — через $\mathbf{B}_m$, то в силу симметрии из уравнений Максвелла получим, что

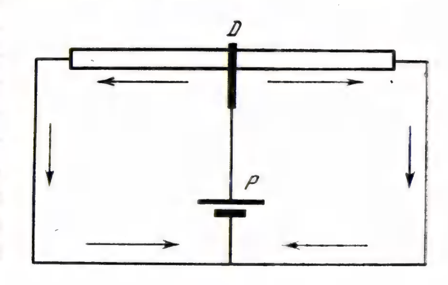


Рис. 1.

$$\mathbf{H}_m = 0.$$

Но очевидно, что $\mathbf{B}_m \neq 0$.

Кроме того, рассмотренное нами дополнительное намагничение не может приводить к появлению соответствующей дополнительной пондеромоторной силы, ибо если бы эта сила была единственной появляющейся пондеромоторной силой, то для рассматриваемой системы оказался бы нарушенным закон равенства действия и противодействия.

Итак, если $\mathbf{B}_m \neq 0$, дополнительная пондеромоторная сила обращается в нуль вместе с напряженностью $\mathbf{H}_m$. Отсюда следует, что принципу равенства действия и противодействия удовлетворяет формула (1), но не формула (2).

1911

25

ЗАМЕЧАНИЕ К ЗАКОНУ ЭТВЕША *

Этвеш открыл эмпирически следующую закономерность для жидкостей, подтверждаемую, как известно, с замечательной точностью:

$$\gamma v^{2/3} = k(\tau - T). \tag{1}$$

При этом γ — поверхностное натяжение, v — молекулярный объем, k — универсальная постоянная, T — температура, τ — температура, почти совпадающая с критической. В то же время γ — это свободная энергия единицы поверхности, так что $\gamma - T\, d\gamma/dT$ есть энергия единицы поверхности. Учитывая, что v по сравнению с γ слабо зависит от температуры, можно с хорошим приближением положить

$$\left(\gamma - T\frac{d\gamma}{dT}\right)v^{2/3} = k\tau. \tag{1а}$$

Но, с одной стороны, по правилу соответственных состояний температура кипения при атмосферном давлении приближенно равна определенной доле критической температуры, а с другой — она пропорциональна теплоте парообразования (правило Троутона).

Отсюда вытекает, что соотношение (1а) имеет приближенное следствие

$$\left(\gamma - T\frac{d\gamma}{dT}\right)v_s^{2/3} = k'(D_s - RT_s). \tag{1б}$$

Поскольку γ с большой точностью является линейной функцией температуры, скобки в левой части необязательно вычислять для температуры кипения при атмосферном давлении. Левая часть равенства равна энергии U_f, необходимой для того, чтобы увеличить поверхность жидкости

* *Bemerkung zu dem Gesetz von Eötvös.* Ann. Phys., 1911, 34, 165—169.

на величину боковой грани куба, содержащего одну грамм-молекулу. Разность $D_s - RT_s$ представляет собой внутреннюю энергию U_i, необходимую для испарения одной грамм-молекулы. Поэтому соотношение (1б) можно записать в виде

$$\frac{U_f}{U_i} = k'. \qquad (1в)$$

Обратимся теперь к интерпретации этого соотношения. Проведем (см. рисунок) через грамм-молекулярный куб сечение S, параллельное боковой грани. Тогда $2U_f$ будет равняться потенциальной энергии (отрицательной), соответствующей совокупности взаимодействий между молекулами по одну сторону S и молекулами по другую сторону S, а U_i — потенциальной энергии (с отрицательным знаком), соответствующей взаимодействиям всех молекул куба[1].

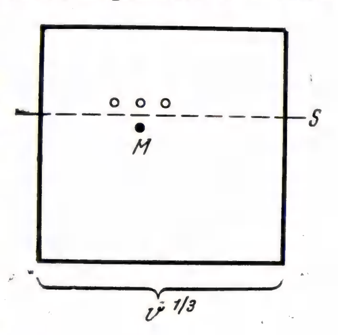


Рис. 1.

Наиболее очевидная фундаментальная гипотеза о молекулярных силах, ведущая к простой связи между U_f и U_i, заключается в следующем.

Радиус действия молекулярных сил велик по сравнению с размерами молекулы, но для молекул разного типа он одинаков. Две молекулы, разделенные расстоянием r, взаимодействуют с силой, которой соответствует отрицательная потенциальная энергия $c^2 f(r)$, где c — характерная для молекулы постоянная, $f(r)$ — универсальная функция r, а $f(\infty)$ приравнивается нулю. Этот случай ведет к простым соотношениям только тогда, когда суммы, изображающие U_f и U_i, можно записать в виде интегралов; мы будем (вместе с Ван-дер-Ваальсом) предполагать и это. Тогда простым вычислением получаем

$$U_f = c^2 N^2 K_2 v^{-4/3},$$

$$U_i = c^2 N^2 K_1 v^{-1}.$$

При этом интеграл

$$K_1 = \int f(r)\, d\tau$$

[1] Это не совсем точно, поскольку, конечно, не всю энергию U_i можно называть потенциальной энергией в смысле механики; это было бы допустимо только в том случае, если бы удельная теплоемкость при постоянном объеме в жидком и газообразном состоянии была одинаковой. Правильнее, возможно, было бы ввести теплоту парообразования, экстраполированную к абсолютному нулю.

берется по всему пространству,

$$K_2 = \frac{1}{2}\int_0^\infty \psi(\Delta)\, d\Delta,$$

где

$$\psi(\Delta) = \int_\Delta^\infty dx \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} f(r)\, dy dz.$$

Таким образом, K_1 и K_2 — универсальные постоянные, зависящие только от элементарного закона молекулярных сил. Отсюда получаем

$$\frac{U_f}{U_i} = \frac{K_2}{K_1} v^{-1/3}, \qquad (2)$$

в противоречии с подтверждаемым опытом соотношением (1в). Очевидно и без всяких вычислений, что с точностью до универсальных множителей отношение энергии U_f к U_i должно равняться отношению радиуса сферы действия молекулярных сил к ребру грамм-молекулярного куба ($v^{1/3}$). Итак, если радиус сферы действия сил является универсальным, то можно получить только соотношение (2), но не (1в).

Легко видеть, что в случае справедливости соотношения (2) было бы невозможно делать заключения о молекулярном весе жидкости, исходя из константы капиллярности.

Чтобы получить соотношение (1в), необходимо исходить из предположения, что радиус сферы действия молекулярных сил пропорционален $v^{1/3}$ или, что то же самое, расстоянию между соседними молекулами жидкости. Это предположение с первого взгляда кажется довольно абсурдным; в самом деле, почему радиус сферы действия молекулярных сил должен иметь какое-то отношение к расстоянию между соседними молекулами? Разумным это предположение становится только в том случае, если в сфере действия молекулы находятся не все, а *только соседние молекулы*. В этом случае в соответствии со сказанным должно получиться уравнение (1а), и мы можем даже оценить значение постоянной k'. Рассмотрение, которое я проведу для этого ниже, можно был бы, конечно, заменить более точным; но я выбрал его потому, что оно содержат минимум формальных элементов.

Представим себе, что молекулы регулярно распределяются в кубической решетке. Возьмем в ней элементарный куб, ребра которого содержат по три молекулы, так что весь куб содержит $3^3 = 27$ молекул. Одна из них в центре. Остальные 26, и только эти 26, будем считать соседями молекулы в центре и подсчитаем их расстояния до центральной молекулы.

Обозначая через φ взятую со знаком минус потенциальную энергию молекулы по отношению к соседней, находим, что ее потенциальная энергия по отношению ко всем соседним молекулам равна 26 φ и поэтому

$$U_i = \frac{1}{2} N\, 26\varphi.$$

Если мы представим себе далее, что наша центральная молекула M лежит непосредственно под плоскостью S на рисунке и что граничная плоскость изображенного там грамм-молекулярного куба параллельна боковым граням элементарного кубика решетки, то наша молекула M будет взаимодействовать с 9 молекулами ближайшего верхнего слоя. Так как непосредственно под плоскостью находится $N^{2/3}$ таких молекул M, то потенциальная энергия, которую мы обозначили выше через $2U_f$, будет равна

$$2U_f = 9N^{2/3}\varphi.$$

Итак, получаем

$$\frac{U_f}{U_i} = \frac{9}{26} N^{-1/3}$$

или, подставляя для N значение $7 \cdot 10^{23}$,

$$\frac{U_f}{U_i} = 3 \cdot 10^{-9}.$$

С другой стороны, я определил из опыта с помощью соотношения (1б) постоянную k', которую в соответствии с соотношением (1в) следует приравнять к только что вычисленной величине, и получил для ртути и бензола значения

$$5{,}18 \cdot 10^{-9},$$
$$5{,}31 \cdot 10^{-9}.$$

Это согласие по порядку величины с значением, полученным грубым теоретическим рассмотрением, заслуживает серьезного внимания.

После устного замечания моего коллеги Г. Бредига я оценил, как изменится порядок величины теоретического отношения U_f/U_i, если предположить, что молекула взаимодействует не только с ближайшими, но и с более удаленными соседями. Тогда в кубе, содержащем молекулы, взаимодействующие с данной молекулой, будет находиться не 3^3, а n^3 молекул. Оказывается при этом, что отношение U_f/U_i почти пропорционально n. Для $n = 5$ или $n = 7$ получаются еще правильные порядки величины отношения U_f/U_i. Несмотря на это в высшей степени вероят-

но, что молекула взаимодействует только с ближайшими соседями, ибо иначе трудно себе представить, чтобы радиус действия молекулярных сил был пропорциональным кубическому корню из молекулярного объема, а от других физических констант молекул не зависел.

При этом рассмотрении напрашивается еще одно замечание. Известно, что вещества с очень маленькими молекулами заметно отклоняются от закона соответственных состояний; не связано ли это с тем, что в этих веществах радиус сферы действия молекулярных сил больше утроенного радиуса молекулы?

Поступила 30 ноября 1910 г.

26

СВЯЗЬ МЕЖДУ УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ И УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С ОДНОАТОМНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ*

Мой коллега, проф. Цангер, обратил мое внимание на важную заметку, недавно опубликованную Сазерлендом [1]. В этой заметке поставлен вопрос: носят ли упругие силы в твердых телах такой же характер, как те силы, которые возвращают в положение покоя носителей инфракрасных собственных колебаний, и следовательно, обусловливают их собственные частоты. Сазерленд нашел, что на этот вопрос с большой вероятностью надо дать утвердительный ответ по следующей причине: инфракрасные собственные частоты имеют такой же порядок величины, как и те частоты, которые соответствуют упругим поперечным колебаниям с половиной длины волны, равной расстоянию между соседними молекулами тела.

Однако при всей важности заметки Сазерленда ясно, что этим путем можно получить не более чем грубое оценочное соотношение, и в немалой степени потому, что известные инфракрасные собственные колебания необходимо рассматривать как колебания главным образом различно заряженных молекулярных ионов относительно друг друга, а упругие колебания — как колебания целых молекул. Поэтому мне кажется, что более точная проверка идеи Сазерленда возможна только в веществах с одноатомными молекулами, в которых, согласно опыту и теоретическим представлениям, оптические собственные колебания известного типа отсутствуют. Развитая же мной теория удельной теплоемкости твердых тел [2], основанная на теории излучения Планка, позволяет найти из зависимости удельной теплоемкости от температуры собственные частоты одноатомных

---

* *Eine Beziehung zwischen dem elastischen Verhalten und der spezifischen Wärme bei festen Körpern mit einatomigen Molekül.* Ann. Phys., 1911, 34, 170—174.

[1] W. Sutherland. Phil. Mag., 1910, 20, 657. (Ср. работу 27).

[2] A. Einstein. Ann. Phys., 1907, 22, 180. (Статья 11).

тел, являющиеся носителями тепла. Эти собственные частоты можно использовать для проверки идеи Сазерленда, сравнивая их с теми собственными частотами, которые получаются из рассмотрения упругих колебаний. Как это проделать — будет показано ниже, а пока сразу можно заметить, что в случае серебра идея Сазерленда о тождественности упругих сил и сил, определяющих собственные частоты, удовлетворительно подтвердилась.

О точном вычислении частот собственных колебаний по упругим константам пока нечего и думать. Напротив, мы воспользуемся здесь применявшимся в предшествующей работе грубым методом вычислений, который, однако, правильно отражает самое существенное.

Представим себе сначала, что молекулы вещества образуют кубическую пространственную решетку. Тогда каждая молекула будет иметь 26 соседних молекул, находящихся, конечно, не на равных расстояниях от нее. Однако мы будем поступать так, как если бы все эти 26 соседних молекул в состоянии покоя были равноудаленными от рассматриваемой молекулы.

Теперь мы должны выбрать правдоподобную, по возможности самую простую картину молекулярных сил. Сначала мы введем доказанное в предыдущей статье для жидкостей следующее фундаментальное предположение: каждая молекула взаимодействует только с своими соседями, но не с более удаленными молекулами. Пусть силы взаимодействия двух соседних молекул будут центральными, причем они исчезают, если расстояние между молекулами становится равным d. Если это расстояние равно $d - \Delta$, то будет действовать отталкивающая сила величиной $a\Delta$.

Вычислим теперь силу, с которой 26 соседних молекул противодействуют смещению данной молекулы. При этом мы будем считать, что 26 соседних молекул располагаются на поверхности не куба, а равновеликого шара радиуса d, так что имеем

$$\frac{4}{3} d^3\pi = 8 \frac{v}{N}, \tag{1}$$

где v — молекулярный объем и N — число молекул в одной грамм-молекуле. Предположим, что молекула, находящаяся в центре шара, смещается в произвольном направлении на расстояние x, малое по сравнению d, и вычислим противодействующую смещению силу так, как если бы масса 26 молекул распределялась по поверхности шара равномерно. В проведенном из рассматриваемой молекулы элементе телесного угла $d\varkappa$, ось которого образует с направлением смещения x угол ϑ, тогда будут находиться $26\,(d\varkappa/4\pi)$ молекул, создающих в направлении смещения силу

$$-\frac{26}{4\pi} d\varkappa a x \cos\vartheta \cos\vartheta.$$

Интегрируя, мы получаем для силы, действующей на смещенную молекулу, значение

$$-\frac{26}{3}ax.$$

Отсюда, принимая массу молекулы равной M/N (M — молекулярный вес вещества), находим собственную частоту ν и соответствующую ей длину волны в пустоте λ. Имеем

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{26}{3}\,a\,\frac{N}{M}}\,, \tag{2}$$

$$\lambda = 2\pi c\sqrt{\frac{3}{26}\frac{M}{aN}}\,. \tag{2a}$$

Вычислим теперь, основываясь на тех же приближенных предположениях, коэффициенты сжимаемости вещества. Для этого мы найдем двумя разными способами работу A, необходимую для равномерного сжатия, и затем приравняем эти выражения.

Работа, необходимая для уменьшения расстояния между двумя соседними молекулами на величину Δ, равна $(a/2)\,\Delta^2$. Так как каждая молекула имеет 26 соседей, то работа, необходимая для уменьшения ее расстояния до соседних молекул, равна $26\,(a/2)\,\Delta^2$. Поскольку в единице объема имеется N/v молекул и поскольку каждый член $(a/2)\,\Delta^2$ принадлежит паре молекул, мы получаем

$$A = \frac{26}{4}\frac{N}{v}\,a\Delta^2.$$

С другой стороны, если $\varkappa$ есть сжимаемость, а Θ — сжатие единицы объема, то $A = {}^1/_2\,\varkappa\Theta^2$, или, поскольку $\Theta = 3\,\Delta/d$,

$$A = \frac{9}{2}\frac{\Delta^2}{\varkappa d^2}.$$

Приравнивая эти два значения A, находим

$$\varkappa = \frac{18}{26}\frac{v}{ad^2N}\,. \tag{3}$$

Исключая a и d из равенств (1), (2a), (3), получаем

$$\lambda = \frac{2\pi}{\sqrt{6}}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3}\frac{c}{N^{1/3}}\,M^{1/3}\rho^{1/6}\sqrt{\varkappa} = 1{,}08\cdot 10^3 M^{1/3}\rho^{1/6}\sqrt{\varkappa}.$$

Эта формула, естественно, предполагает, что полимеризация не происходит. Ниже (см. таблицу) приводятся вычисленные по этой формуле

собственные длины волн (в качестве меры собственных частот) металлов, для которых Грюнайзен[3] определил объемную сжимаемость[4].

Таблица

Вещество	$\lambda \cdot 10^4$	Вещество	$\lambda \cdot 10^4$
Алюминий	45	Палладий	58
Медь	53	Платина	66
Серебро	73	Кадмий	115
Золото	79	Олово	102
Никель	45	Свинец	135
Железо	46	Висмут	168

Согласно теории удельной теплоемкости, основанной на теории излучения Планка, вблизи абсолютного нуля теплоемкость должна уменьшаться по следующему закону:

$$C = 3R\frac{e^{-\frac{a}{T}}\left(\frac{a}{T}\right)^2}{\left(e^{-\frac{a}{T}}-1\right)^2},$$

где C означает теплоемкость грамм-молекулы и

$$\frac{h\nu}{k} = a = \frac{hc}{k\lambda}.$$

При этом h и k — это постоянные закона излучения Планка. Поэтому из хода удельной теплоемкости можно еще раз найти λ. Единственным из указанных выше веществом, удельная теплоемкость которого при низких температурах определена достаточно точно, является серебро. Для него Нернст[5] нашел $a=162$, откуда получается $\lambda \cdot 10^4 = 90$, тогда как из упругих постоянных мы нашли $\lambda \cdot 10^4 = 73$. Это близкое совпадение поистине поразительно. Еще более точная проверка идеи Сазерленда станет, вероятно, возможной тогда, как будет усовершенствована молекулярная теория твердых тел.

Поступила 30 ноября 1910 г.

[3] E. Grüneisen. Ann. Phys., 1908, **25**, 848.
[4] При этом температурной зависимостью сжимаемости пренебрегается.
[5] Ср. W. Nernst. Bul. Seances Soc. franç. Phys., 1910, 1 fasc.

ЗАМЕЧАНИЕ К МОЕЙ РАБОТЕ: „СВЯЗЬ МЕЖДУ УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ И УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЬЮ..."*

В названной работе [1] я приписал Сазерленду открытие связи между упругими и оптическими свойствами твердых тел. Мне не было известно, что первым обратил внимание на эту фундаментальную связь Э. Маделунг [2]. Он открыл количественные соотношения между упругостью и (оптической) собственной частотой двухатомных соединений, которое точно соответствует соотношению, выведенному мной для одноатомных веществ, и удовлетворительно согласуется с опытом. Особо надо подчеркнуть, что Маделунг сумел получить свое соотношение при единственном допущении, что силы, действующие между атомами в молекуле, по порядку величины равны силам, действующим между однородными атомами соседних молекул; другими словами, изучавшиеся Маделунгом вещества, по-видимому, не образуют молекулярных соединений в твердом состоянии; эти вещества диссоциированы, по-видимому, полностью. Это полностью соответствует представлениям, полученным в результате исследования расплавленных солей.

Цюрих, январь 1911 г.

Поступила 30 января 1911 г.

---

* *Bemerkung zu meiner Arbeit*: «*Eine Beziehung zwischen dem elastischen Verhalten...*». Ann. Phys., 1911, 34, 500.

[1] A. Einstein. Ann. Phys., 1911, 34, 170. (Статья 26).
[2] E. Madelung. Nachr. Akad. Wiss. Gött. Math.-phys. Kl., 1909, 20, II и 1910, 29, I; Phys. Zs., 1910, 11, 898.

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТАМ П. ГЕРЦА: „О МЕХАНИЧЕСКИХ ОСНОВАХ ТЕРМОДИНАМИКИ“* [1]

П. Герц в своих только что названных превосходных работах подверг критике два места моих работ по этому же предмету. Ниже я кратко выскажусь по поводу этой критики, причем замечу, что сказанное здесь является результатом устного обсуждения с П. Герцем, в ходе которого мы пришли к полному согласию по обоим рассматриваемым пунктам.

1. В предпоследнем абзаце § 13 своей второй работы Герц критикует мой вывод закона энтропии для необратимых процессов. Я считаю эту критику совершенно правильной. Мой вывод не удовлетворял меня уже тогда, и поэтому я вскоре опубликовал второй вывод, который также цитируется П. Герцем.

2. Содержащиеся в § 4 его первой статьи [2] возражения против рассмотрения температурного равновесия в первой из упомянутых моих работ основаны на недоразумении, вызванном слишком сжатой и недостаточно тщательной формулировкой этого рассмотрения.

Но так как эта проблема в достаточной мере уже выяснена работами других авторов и обсуждение ее к тому же вряд ли представит особый интерес, я не буду останавливаться на этом вопросе. Замечу только, что, по-моему, следует предпочесть предложенный Гиббсом в его книге путь, исходным пунктом которого является канонический ансамбль. Если бы книга Гиббса была мне известна в то время, я вообще не стал бы публиковать упомянутые работы, а ограничился бы рассмотрением некоторых частных вопросов.

Цюрих, октябрь 1910 г.

Поступила 30 ноября 1910 г.

....

* *Bemerkungen zu, den P. Hertzschen Arbeiten*: «*Über die mechanischen Grundlagen der Thermodynamik*». Ann. Phys., 1911, 34, 175—176.

[1] A. Einstein. Ann. Phys., 1902, 9, 425. (Статья 3); 1903, 11, 176. (Статья 4).
[2] P. Hertz. Ann. Phys., 1910, 33, 225, 537.

29

ЭЛЕМЕНТАРНОЕ РАССМОТРЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ*

В опубликованной ранее работе [1] я показал, что между законом излучения и удельной теплоемкостью твердых тел (отклоняющейся от закона Дюлонга и Пти) должна существовать определенная связь [2]. Исследования Нернста и его учеников показывают теперь, что хотя удельная теплоемкость в целом ведет себя так, как это следует из теории излучения, однако истинный закон удельной теплоемкости систематически отклоняется от теоретического. Первая цель настоящей работы состоит в том, чтобы объяснить эти отклонения тем, что колебания молекул далеки от *монохроматических*. При этом теплоемкость атома твердого тела равна теплоемкости осциллятора, испытывающего сильное, а не слабое затухание в поле излучения. Поэтому приближение удельной теплоемкости к нулю с уменьшением температуры происходит менее круто, чем по прежней теории; тело ведет себя как набор резонаторов с собственными частотами, распределенными по некоторой области. Далее будет показано, что и формулу Линдемана и мою формулу для собственной частоты атома ν можно вывести с точностью до порядков величины численных коэффициентов из соображений размерности. Наконец, будет показано, что законы теплопроводности в кристаллических изоляторах не согласуются с молекулярной механикой, но порядок величины фактически наблюдаемой теплопроводности можно определить из соображений размерности, причем одновременно получается примерная зависимость теплопроводности одноатомных веществ от их атомного веса, атомного объема и собственной частоты.

* *Elementare Betrachtungen über die thermische Molekularbewegung in festen Körpern.* Ann. Phys., 1911, **35**, 679—694.

[1] A. Einstein. Ann. Phys., 1907, **22**, 184. (Статья 11).

[2] При этом тепловое движение в твердых телах понималось как монохроматические колебания атомов. Ср. также § 2 настоящей работы.

§ 1. О затухании тепловых колебаний атомов

В недавно опубликованной работе [3] я показал, что приближенные значения собственных частот тепловых колебаний атомов можно получить, исходя из следующих предположений.

1. Силы, удерживающие атомы в их положениях равновесия, по существу совпадают с упругими механическими силами.

2. Упругие силы действуют только между ближайшими соседними атомами.

Правда, эти два предположения еще не совсем определяют теорию, так как элементарные законы взаимодействия между непосредственно соседними атомами можно выбирать до известной степени произвольно. Заранее также не ясно, сколько молекул надо считать «ближайшими соседями». Однако выбор конкретных гипотез по этим вопросам почти не сказывается на результатах, так что я буду пользоваться теми же простыми предположениями, которые были сделаны в предшествующей работе. Я буду также применять введенные там обозначения.

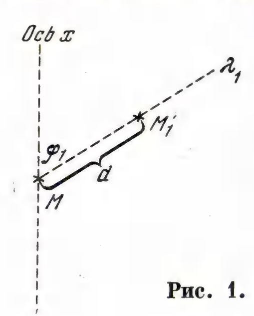


Рис. 1.

В цитированной работе я предположил, что каждый атом упруго взаимодействует с 26 соседними атомами, которые можно рассматривать равноценными по отношению к данному атому. Вычисление собственной частоты проводилось следующим образом. Предполагалось, что 26 соседних атомов покоятся и что только рассматриваемый атом совершает незатухающие колебания, частоты которых вычисляются (из объемной сжимаемости). Однако в действительности 26 соседей не покоятся, но, подобно рассматриваемому атому, совершают колебания около своих положений равновесия. Упруго связанные с рассматриваемым атомом соседние атомы влияют на его колебания таким образом, что амплитуды вдоль координатных осей беспрестанно изменяются или, иначе говоря, колебания отклоняются от монохроматических. Наша первая задача состоит в том, чтобы оценить величину этого отклонения.

Пусть M обозначает рассматриваемую молекулу, колебания которой вдоль оси x мы изучаем; пусть x — мгновенное расстояние молекулы от ее положения равновесия. Пусть M'_1 далее обозначает соседнюю с M молекулу в положении равновесия, находящуюся, однако, в данный момент на расстоянии $d + \xi_1$ от положения равновесия M; тогда M'_1 действует на M с силой $a(\xi_1 - x\cos\varphi_1)$, направленной по MM'_1. Компо-

[3] A. Einstein. Ann. Phys., 1911, 34, 170. (Статья 26).

нента этой силы вдоль оси x равна

$$a(\xi_1 - x\cos\varphi_1)\cos\varphi_1.$$

Обозначая через m массу молекулы M, получаем для M уравнение движения

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -x\sum a\cos^2\varphi_1 + \sum a\xi_1\cos\varphi_1,$$

где суммирование производится по всем 26 соседним атомам.

Вычислим теперь энергию, передаваемую данному атому соседними атомами за полупериод. Будем считать, что колебания как рассматриваемой молекулы, так и соседних молекул в течение половины периода являются чисто синусоидальными, т. е. положим

$$x = A\sin 2\pi\nu t,$$

$$\xi_1 = A_1'\sin(2\pi\nu t_1 + \alpha_1),$$

. . . .

Умножая уравнение движения на $(dx/dt)\,dt$ и интегрируя по половине периода, получаем для изменения энергии выражение

$$\int d\left\{m\frac{\dot{x}^2}{2} + \sum(a\cos^2\varphi)\frac{x^2}{2}\right\} = \sum a\cos\varphi_1\int\xi_1\frac{dx}{dt}\,dt.$$

Обозначая через Δ полное приращение энергии атома, через η_1, η_2 и т. д. — величины энергии, отдаваемой атому отдельными соседями за половину периода колебания, это уравнение можно написать в виде

$$\Delta = \sum\eta_n,$$

где

$$\eta_n = a\cos\varphi_n\int\xi_n\frac{dx}{dt}\,dt.$$

В соответствии с принятыми для x, $\xi_1, \ldots$ выражениями имеем при этом

$$\eta_n = \frac{\pi}{2}a\cos\varphi_n\sin\alpha_n A A_n'.$$

Отсюда ясно, что отдельные величины η_n с равной вероятностью могут быть и положительными и отрицательными, если учесть, что углы α_n меняют свои значения одинаково часто и притом независимо друг от друга. Поэтому и $\overline{\Delta} = 0$. Возьмем теперь в качестве меры изменения энергии среднее значение $\overline{\Delta^2}$. Вследствие указанных выше статистических свойств

величин η_1 и т. д. имеем

$$\overline{\Delta^2} = \sum \overline{\eta_n^2}.$$

Поскольку, как легко видеть,

$$\overline{\sin^2 \alpha_n A^2 A_n^{'2}} = \frac{1}{2} (\overline{A^2})^2,$$

имеем

$$\overline{\eta_n^2} = \left(\frac{\pi}{2} a\right)^2 \frac{1}{2} (\overline{A^2})^2 \cos^2 \varphi_n$$

и

$$\overline{\Delta^2} = \frac{\pi^2}{8} a^2 (\overline{A^2})^2 \sum \cos^2 \varphi_n.$$

Для приближенного вычисления суммы примем, что два из 26 атомов молекулы M' лежат на оси x, 16 атомов M' расположены под углом почти 45° (или 135°) к оси x, остальные 8 атомов лежат в плоскости yz. Тогда мы получаем $\Sigma \cos^2 \varphi_n = 10$, так что имеем

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = \sqrt{\frac{10}{8}} \pi a \overline{A^2}.$$

Сравним теперь с этим средним приращением энергии атома среднюю энергию атома. Мгновенное значение потенциальной энергии атома равно

$$a \frac{x^2}{2} \sum \cos^2 \varphi = a \frac{x^2}{2} \cdot 10.$$

Следовательно, среднее значение потенциальной энергии есть

$$5a\overline{x^2} = \frac{5}{2} a \overline{A^2},$$

а среднее значение полной энергии E —

$$\overline{E} = 5a\overline{A^2}.$$

Сравнение $\overline{E}$ с $\sqrt{\overline{\Delta^2}}$ показывает, что *изменение энергии за полупериод колебания по порядку величины равно самой энергии.*

Таким образом, наши формулы для x, ξ_1 и т. д., собственно, не совсем правильны даже для половины периода колебания. Тем не менее наш вывод, что энергия колебания заметно изменяется уже за время полупериода, остается в силе.

§ 2. Удельная теплоемкость простых твердых веществ и теория излучения

Прежде чем задать вопрос о следствиях из только что полученного результата, относящихся к теории удельной теплоемкости, мы напомним ход рассуждений, ведущий от теории излучения к теории удельной теплоемкости. Планк показал, что слабо затухающий вследствие излучения осциллятор с собственной частотой ν_0 в поле излучения плотностью $\mathfrak{u}$ ($\mathfrak{u} d\nu$ = энергии излучения в области частот $d\nu$ на единицу объема) имеет среднюю энергию

$$\bar{E} = \frac{c^3 \mathfrak{u}_0}{8\pi\nu_0^2},$$

где c — скорость света в пустоте, ν_0 — собственная частота осциллятора, $\mathfrak{u}_0$ — плотность излучения для частоты ν_0.

Пусть рассматриваемым осциллятором является ион, удерживаемый в положении равновесия квазиупругими силами. Пусть также в поле излучения имеются молекулы газа, находящиеся в статистическом (температурном) равновесии с излучением и испытывающие столкновения с нашим осциллятором — ионом. Вследствие этих столкновений энергия в среднем не передается осциллятору, так как иначе он нарушал бы термодинамическое равновесие между газом и излучением. Поэтому необходимо заключить, что средняя энергия, которую одни только молекулы газа могут сообщить нашему осциллятору, в точности равна средней энергии, сообщаемой осциллятору одним только излучением, и значит, равна $\bar{E}$. Поскольку к тому же для молекулярных столкновений в принципе несущественно, обладает рассматриваемый объект электрическим зарядом или нет, приведенное выше соотношение выполняется для каждого образования, колеблющегося почти монохроматически. Средняя энергия его связана со средней плотностью излучения $\mathfrak{u}$ равной частоты при рассматриваемой температуре. Представляя атомы твердых тел как некие образования, колеблющиеся почти монохроматически, мы сразу получаем из формулы излучения формулу для удельной теплоемкости граммолекулы

$$N(d\bar{E}/dT).$$

Очевидно, что это рассуждение, результат которого, как известно, противоречит результатам статистической механики, вообще не зависит ни от квантовой, ни от какой-либо другой теории излучения. Оно опирается только на 1) эмпирический закон излучения, 2) рассмотрение Планком резонаторов, основанное в свою очередь на электродинамике

Максвелла и механике, 3) представление о том, что колебания атомов с большой точностью являются синусоидальными.

По поводу второго пункта необходимо особо отметить, что уравнение колебаний осциллятора, применявшееся Планком, нельзя строго вывести, не обращаясь к механике. В самом деле, при решении задач о движении в электродинамике используется допущение, что сумма электромагнитных и иных сил, приложенных к электрону, всегда равна нулю, или — если приписывать соответствующему образованию весомую массу — что сумма электромагнитных и иных сил равна произведению массы на ускорение. Следовательно, априори существует почва для сомнений в правильности результата рассмотрения Планка хотя бы потому, что основы нашей механики в применении к быстропеременным процессам ведут к результатам, противоречащим опыту [4], и это применение должно возбуждать недоверие и здесь. Тем не менее я думаю, что соотношение Планка, связывающее $\mathfrak{u}_0$ и $\overline{E}$, следует принять уже потому, что оно привело к правильному приближенному описанию удельной теплоемкости при низких температурах.

Напротив, в предыдущем параграфе было показано, что предположение «3» не соответствует действительности. Колебания атомов не являются гармоническими даже приближенно. Интервал частот атома настолько велик, что изменение энергии колебания в течение полупериода по порядку величины равно самой энергии. Значит, каждому атому следует приписывать не какую-то одну определенную частоту, а интервал частот $\Delta\nu$, по порядку величины равный самой частоте. Чтобы получить для удельной теплоемкости твердых тел точную формулу, надо было бы, основываясь на некоторой механической модели, провести для атома твердого тела рассмотрение, совершенно аналогичное выводу Планка для случая осциллятора с бесконечно малым затуханием. Следовало бы определить, при какой средней энергии колебания атом, обладающий электрическим зарядом, излучает в поле теплового излучения столько же энергии, сколько поглощает.

Пока я почти без успеха бился над этой программой, Нернст прислал мне корректурный оттиск работы [5], содержащей поразительно хорошее предварительное решение задачи. Он нашел, что формула

$$\frac{3}{2}R\left[\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\beta\nu/T}}{(e^{\beta\nu/T}-1)^2}+\frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\beta\nu/2T}}{(e^{\beta\nu/2T}-1)^2}\right]$$

[4] Ведь наша механика не смогла объяснить малую удельную теплоемкость твердых тел при низких температурах.

[5] W. Nernst, F. A. Lindeman. Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1911, 22.

превосходно изображает температурную зависимость атомной теплоемкости. То обстоятельство, что эта формула согласуется с опытом лучше, чем моя первоначальная, в соответствии со сказанным выше легко объясняется. Ведь эту формулу можно получить, предполагая, что атом совершает квазинезатухающие синусоидальные колебания половину времени с частотой ν, а другую половину времени — с частотой $\nu/2$. Значительное отклонение колебаний от монохроматических отражается этим способом самым простым путем.

Во всяком случае теперь нельзя считать ν равной собственной частоте атома; в качестве средней собственной частоты надо брать значение между ν и $\nu/2$. Следует заметить далее, что о точном совпадении тепловых и оптических собственных частот не может быть и речи, даже если собственные частоты разных атомов данного соединения почти совпадают, так как при тепловых частотах атом колеблется относительно всех соседних атомов, а при оптических частотах — только относительно соседних атомов, имеющих заряд противоположного знака.

§ 3. Вывод из соображений размерности формулы Линдемана и моей формулы для собственной частоты

Как известно, из соображений размерности можно найти прежде всего общие функциональные зависимости между физическими величинами, если известны все физические величины, входящие в рассматриваемую закономерность. Например, зная, что период колебания Θ математического маятника длиной l может зависеть только от ускорения свободного падения g, от массы маятника m и ни от чего больше, простым рассуждением на основе размерности можно получить для этой зависимости формулу

$$\Theta = C\sqrt{\frac{l}{g}},$$

где C — безразмерный числовой множитель. Но, как известно, соображения размерности могут дать и несколько больше, хотя и не вполне строго. В самом деле, безразмерные численные множители (как в нашем случае C), значение которых можно найти только с помощью более или менее детализированной математической теории, по порядку величины обычно равны единице. Правда, строго требовать этого нельзя, так как почему бы не появиться численному множителю $(12\pi)^3$ в результате математико-физического рассмотрения? Но такие случаи, бесспорно, редки. Предположим, например, что, измерив для одного единственного

математического маятника период Θ и длину l, мы получили бы по нашей формуле для постоянной C значение 10^{10}; тогда мы стали бы относиться к нашей формуле с законным недоверием. Наоборот, если мы найдем из наших опытов для C значение около 6,3, доверие к формуле возрастет; наше основное предположение, что в искомую зависимость входят только Θ, l, g и больше никакие другие величины, станет для нас более вероятным.

Попытаемся теперь определить собственную частоту ν атома твердого тела из соображений размерности. Простейшая возможность заключается, очевидно, в том, что механизм колебаний определяется следующими величинами:

1) массой m атома (размерность m);

2) расстоянием d между двумя соседними атомами (размерность l);

3) силами, противодействующими изменению расстояния между соседними атомами; эти силы проявляются также при упругих деформациях; величина этих сил измеряется через коэффициент сжимаемости $\varkappa$ (размерность lt^2/m).

Единственное выражение для ν через эти три величины, имеющее правильную размерность, будет

$$\nu = C\sqrt{\frac{d}{m\varkappa}},$$

где C — снова безразмерный численный множитель. Вводя вместо d молекулярный объем v ($d = \sqrt[3]{v/N}$), вместо m — так называемый атомный вес M ($M = Nm$), получаем

$$\nu = CN^{1/3}v^{1/6}M^{-1/2}\varkappa^{-1/2} = C\cdot 1{,}9\cdot 10^7 M^{-1/3}\rho^{-1/6}\varkappa^{-1/2},$$

причем ρ означает плотность.

Полученная мной из молекулярно-кинетических соображений формула

$$\lambda = 1{,}08\cdot 10^3 M^{1/3}\rho^{1/6}\varkappa^{1/2},$$

или

$$\nu = 2{,}8\cdot 10^7 M^{-1/3}\rho^{-1/6}\varkappa^{-1/2},$$

согласуется с этой формулой при численном множителе C порядка единицы. Численный множитель, найденный мною ранее, удовлетворительно согласуется с опытом [6]. Так, из сжимаемости по моей формуле для меди

....

[6] Относительно степени приближения, с которой выполняется эта формула, см. последний абзац этого параграфа.

находим

$$\nu = 5{,}7 \cdot 10^{12},$$

тогда как с помощью приведенной в § 2 формулы Нернста для удельной теплоемкости получается

$$\nu = 6{,}6 \cdot 10^{12}.$$

Но это значение ν нельзя считать «истинной собственной частотой». О последней мы знаем только, что она лежит между частотой ν по Нернсту и половиной ее. Пока отсутствует точная теория, напрашивается мысль считать «истинной собственной частотой» $\frac{\nu + \nu/2}{2}$, которая по Нернсту имеет для меди значение

$$\nu = 5{,}0 \cdot 10^{12},$$

близкое к значению, вычисленному по сжимаемости.

Обратимся теперь к формуле Линдемана [7]. Снова будем предполагать, что на собственную частоту влияет прежде всего масса атома и расстояние между соседними атомами d. Кроме того, предположим, что для твердого состояния с достаточным здесь приближением выполняется закон соответственных состояний. Тогда с добавлением еще одной характеристической постоянной вещества, независимой от названных выше двух, свойства вещества, а значит и собственная частота, будут полностью определены. В качестве этой третьей величины мы возьмем температуру плавления T_s. Разумеется, для рассуждений из соображений размерностей она прямо неприменима, так как ее нельзя непосредственно измерить в системе CGS. Поэтому мы возьмем вместо T_s в качестве меры температуры величину энергии $\tau = (RT_s/N)$. Величина τ равна одной трети энергии, которой атом обладает при температуре кипения в соответствии с кинетической теорией теплоты (R — газовая постоянная, N — число атомов в грамм-атоме). Соображения размерности сразу дают

$$\nu = C\sqrt{\frac{\tau}{md^2}} = CR^{1/2}N^{1/3}\sqrt{\frac{T_s}{Mv^{2/3}}} = C \cdot 0{,}77 \cdot 10^{12}\sqrt{\frac{T_s}{Mv^{2/3}}}.$$

Формула Линдемана гласит

$$\nu = 2{,}12 \cdot 10^{12}\sqrt{\frac{T_s}{Mv^{2/3}}}.$$

И здесь безразмерная постоянная C по порядку величины равна единице

[7] F. Lindemann. Phys. Zs., 1910, 11, 609.

Исследования Нернста и его учеников [8] показывают, что эта формула, хотя она и основана на очень смелой гипотезе, дает удивительно хорошее согласие со значениями ν, определенными из удельной теплоемкости. Отсюда, по-видимому, вытекает, что для простых тел в твердом и жидком состояниях с замечательной точностью выполняется закон соответственных состояний. Формула Линдемана оправдывается, по-видимому, даже заметно лучше, чем моя формула, основанная на менее смелых допущениях. Это тем более странно, что и мою формулу, конечно, можно вывести из закона соответственных состояний. Если обе формулы — Линдемана и моя — правильны, то отношение $M/\rho_s T\varkappa$, получаемое делением одной формулы на другую, не должно зависеть от природы вещества; впрочем, это соотношение можно вывести и прямо из закона соответственных состояний. Однако для этого отношения, принимая значения Грюнейзена для сжимаемости металлов [9], получают значения, меняющиеся от $6\cdot10^{-15}$ до $15\cdot10^{-15}$! В сочетании с тем, что закон соответственных состояний в случае формулы Линдемана оправдывается хорошо, это выглядит довольно странно. Может быть, дело в том, что во всех определениях объемной сжимаемости металлов скрываются еще систематические ошибки? Измерение сжимаемости, видимо, из-за больших экспериментальных трудностей при всестороннем давлении не производилось. Возможно, такие измерения, проведенные в отсутствие угловых деформаций, дали бы значения $\varkappa$, существенно отличные от полученных до сих пор. С точки зрения теории по меньшей мере существует такое подозрение.

§ 4. Замечания о теплопроводности изоляторов

Найденный в § 1 результат позволяет предпринять попытку приближенного вычисления теплопроводности твердых веществ, не обладающих металлической проводимостью. В самом деле, если средняя кинетическая энергия атома есть ε, то в соответствии с § 1 за половину периода колебания атом отдает соседям в среднем энергию $\alpha\varepsilon$, причем коэффициент α несколько меньше единицы. Допустим, что атомы расположены в решетке, и рассмотрим атом A, расположенный непосредственно рядом с мысленной плоскостью, не проходящей ни через один атом; тогда атом A за полупериод колебания будет передавать через плоскость в среднем энергию

$$\alpha\varepsilon\,\frac{9}{26}\,,$$

[8] Ср. в особенности W. Nernst. Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1911, 13, 311.

[9] E. Grüneisen. Ann. Phys., 1900, 25, 848

а за единицу времени — энергию

$$\alpha\varepsilon \frac{9}{26} 2\nu.$$

Если d — наименьшее расстояние между соседними атомами, то на единицу площади с одной стороны плоскости приходится $(1/d)^2$ атомов, посылающих вместе энергию

$$\alpha \frac{9}{13} \nu \frac{1}{d^2} \varepsilon$$

Плоскость

A

Рис. 2.

через единичную площадку плоскости в одном направлении (в направлении возрастающих значений x). Так как молекулы на другой стороне слоя посылают через единичную площадку энергию

$$-\alpha \frac{9}{13} \frac{1}{d^2} \left(\varepsilon + \frac{d\varepsilon}{dx} d\right)$$

в направлении отрицательных значений x, то результирующий поток энергии будет равен

$$-\alpha \frac{9}{13} \nu \cdot \frac{1}{d} \frac{d\varepsilon}{dx}.$$

Учитывая, что $d = (v/N)^{1/3}$, и обозначая через W теплосодержание грамм-атома при температуре T, мы получаем для потока энергии выражение

$$-\alpha \frac{9}{13} \nu v^{-1/3} N^{-2/3} \frac{dW}{dT} \frac{dT}{dx}$$

и, следовательно, для коэффициента теплопроводности k

$$k = \alpha \frac{9}{13} \nu v^{-1/3} N^{-2/3} \frac{dW}{dT}.$$

Измеряя W в калориях, мы получаем k в обычных единицах (*кал/см·сек·град*). Если в рассматриваемой области температур вещество удовлетворяет закону Дюлонга — Пти, то, поскольку

$$\frac{dW}{dT} = \frac{3R}{\text{Тепловой эквивалент}} = \frac{3 \cdot 8{,}3 \cdot 10^7}{4{,}2 \cdot 10^7} \sim 6,$$

мы можем положить

$$k = \alpha \cdot 4 N^{-2/3} \nu v^{-1/3}.$$

Применяя эту формулу сначала к хлористому калию (KCl), который, по Нернсту, имеет такую же теплоемкость, как и вещество с одинаковыми атомами, и принимая для ν значение $3{,}5\cdot 10^{12}$, найденное Нернстом из хода теплоемкости, мы получаем

$$k = \alpha\cdot 4(6{,}3\cdot 10^{-23})^{-2/3}\cdot 3{,}5\cdot 10^{12}\left(\frac{74{,}4}{2\cdot 2}\right)^{-1/3} = \alpha\cdot 0{,}0007,$$

тогда как опыт [10] дает при комнатной температуре

$$k = 0{,}016.$$

Таким образом, теплопроводность намного больше, чем следовало ожидать из нашего рассмотрения. По нашей формуле [11] в пределах применимости закона Дюлонга — Пти значение k не должно бы зависеть от температуры. Однако по данным Эйкена действительное поведение кристаллических непроводников совсем другое; $\varkappa$ изменяется приблизительно как $1/T$. Отсюда мы должны заключить, что механика не в состоянии объяснить теплопроводность непроводников [12]. Следует добавить, что предположение о квантовом распределении энергии также ничего не дает для объяснения результатов Эйкена.

Опираясь на важный результат Эйкена, что теплопроводность кристаллических изоляторов почти пропорциональна $1/T$, можно провести интересное рассмотрение из соображений размерности. Определим «теплопроводность в естественных единицах» $k_{\text{ест.}}$ соотношением:

$$\text{Поток тепла через единицу площади в секунду} = -\,k_{\text{ест.}}\frac{d\tau}{dx},$$

где поток тепла выражается в абсолютных единицах и $\tau = RT/N$. Величина $k_{\text{ест}}$, измеряемая в системе CGS, имеет размерность $[l^{-1}\,t^{-1}]$. Эта величина в одноатомном твердом изоляторе может зависеть от следующих величин: d (расстояния между соседними атомами; размерность l), m (массы атома; размерность m), ν (частоты атома; размерность t^{-1}), τ (меры температуры; размерность $m^1 l^2 t^{-2}$). Если мы предполагаем, что $k_{\text{ест}}$ не зависит от других величин, то рассмотрение на основе размерности показывает, что она выражается формулой вида

$$k_{\text{ест.}} = C d^{-1}\nu^1\varphi\left(\frac{m^1 d^2\nu^2}{\tau^1}\right),$$

---

[10] Ср. A. Eucken. Ann. Phys., 1911, 34, 217.

[11] Или по очевидным соображениям подобия.

[12] Следует отметить, что вследствие этого рассуждения §§ 1 и 2 ставятся под сомнение.

где C означает снова постоянную порядка единицы, а φ — произвольную функцию, которая, однако, в случае механической модели при квазиупругих силах между атомами должна быть постоянной. Но, по данным Эйкена, мы должны считать φ приблизительно пропорциональной своему аргументу, чтобы величина $k_{\text{ест.}}$ была обратно пропорциональной температуре τ. Так, мы получаем

$$k_{\text{ест.}} = C m^1 d^1 \nu^3 \tau^{-1},$$

причем C — новая постоянная порядка единицы. Вводя вместо $k_{\text{ест.}}$ снова k, пользуясь для измерения теплового потока калориями и для измерения разности температур градусами Цельсия, а также заменяя m, d, τ их выражениями через M, v и T, мы получаем

$$k = \frac{1}{4{,}2\cdot 10^7}\,\frac{R}{N}\,C\,\frac{M}{N}\left(\frac{v}{N}\right)^{1/3}\nu^3\,\frac{N}{RT} = C\,\frac{N^{-4/3}}{4{,}2\cdot 10^7}\,\frac{M v^{1/3}\nu^3}{T}.$$

Эта формула дает соотношение между теплопроводностью, атомным весом, атомным объемом и собственной частотой. Для KCl мы из этой формулы находим:

$$k_{273} = C\cdot 0{,}007.$$

Опыт дает $k_{273} = 0{,}0166$, так что C действительно порядка единицы. Это можно рассматривать как подтверждение предположений, на которых основан наш анализ размерностей. До какой степени C не зависит от природы вещества, покажет опыт; задача теории будет состоять в таком видоизменении молекулярной механики, которое давало бы как закон теплоемкости, так и, вероятно, не столь простой закон теплопроводности.

Прага, май 1911 г.

Поступила 4 мая 1911 г.

Дополнение при корректуре

Для разъяснения сказанного в конце § 2 необходимо заметить следующее. Обозначая через $\varphi(\nu/\nu_0)$ функцию, показывающую частоту появления во времени мгновенного значения ν, через $\Phi(\nu_0/T)$ — удельную теплоемкость монохроматического осциллятора с частотой ν_0, можно выразить удельную теплоемкость немонохроматического осциллятора формулой

$$\tau = \int\limits_{x=0}^{x=\infty} \Phi\left(\frac{\nu_0 x}{T}\right)\varphi(x)\,dx.$$

Формула Нернста получается, если функция $\varphi(x)$ принимает отличные от нуля значения только для $x = 1$ и $x = 1/2$.

1912

30

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЗАКОНА ФОТОХИМИЧЕСКОГО ЭКВИВАЛЕНТА *

Ниже выводится существенно термодинамическим путем одновременно закон излучения Вина и закон фотохимического эквивалента. Последний я понимаю как утверждение о том, что для разложения грамм-эквивалента в фотохимическом процессе необходима энергия излучения $Nh\nu$, где N — число молекул в грамм-молекуле, h — известная постоянная в формуле излучения Планка, ν — частота падающего излучения [1]. Закон, в сущности, оказывается следствием предпосылки, что число разрушаемых в единицу времени молекул пропорционально плотности падающего излучения; однако надо подчеркнуть, что, как будет показано в конце работы, соотношения термодинамики и закон излучения не позволяют заменить это предположение каким-либо другим.

Из сказанного далее становится ясно, что закон фотохимического эквивалента или ведущие к нему предположения оправдываются только до тех пор, пока действующее излучение удовлетворяет закону Вина. Но для такого излучения справедливость закона едва ли можно подвергать сомнению.

§ 1. О термодинамическом равновесии между излучением и частично диссоциированным газом с точки зрения закона действующих масс

Пусть в объеме V находится смесь трех химически разных газов с молекулярными весами m_1, m_2, m_3. Пусть n_1 — число грамм-молекул первого газа, n_2 — второго газа, n_3 — третьего газа [2]. Предположим, что между

* *Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentgesetzes.* Ann. Phys., 1912, 37, 832—838. (Ср. Дополнение.— Статья 31.— *Ред*).

[1] Ср. A. Einstein. Ann. Phys., 1907, 17, 132 (Статья 7).

[2] Разумеется, один из газов с индексами 2 и 3 может состоять из электронов.

этими тремя видами молекул возможна химическая реакция, заключающаяся в том, что одна молекула первого типа распадается на одну молекулу второго и одну молекулу третьего типа. В условиях термодинамического равновесия реакции

$$m_1 \rightarrow m_2 + m_3$$

и

$$m_2 + m_3 \rightarrow m_1$$

идут с одинаковой скоростью.

Рассмотрим случай, когда распад молекул m_1 происходит исключительно под действием теплового излучения, точнее, под действием той части теплового излучения, для которой частота мало отличается от некоторой частоты ν_0. Пусть при таком распаде в среднем поглощается энергия излучения ε. В этом случае при обратном процессе соединения молекул m_2 и m_3 в m_1 должно испускаться излучение с частотой около ν_0 и энергия излучения, испускаемая при процессе рекомбинации, в среднем также должна быть равной ε, так как иначе равновесность излучения нарушалась бы в присутствии газа — ведь число актов распада равно числу рекомбинаций.

Если смесь газов обладает температурой T, то, конечно, может существовать термодинамическое равновесие системы при условии, что находящееся в рассматриваемом объеме излучение в окрестности ν_0 обладает такой же спектральной (монохроматической) плотностью излучения ρ, как и тепловое излучение при температуре T. Проанализируем теперь обе только что упомянутые реакции, сделав некоторые предположения об их механизме.

Пусть распад молекулы первого типа происходит так, как будто остальных молекул нет (предположение I). Отсюда следует, что при прочих равных условиях число распадающихся в единицу времени молекул первого типа пропорционально их количеству (n_1) и что это число можно считать независимым от плотностей трех газов. Кроме того, предположим, что вероятность распада молекулы первого типа в течение некоторого интервала времени пропорциональна монохроматической плотности излучения ρ (предположение II).

Следует особо подчеркнуть, что правильность второго предположения далеко не очевидна. Оно содержит утверждение, что химическое действие излучения, падающего на некоторое тело, зависит только от общего количества действующего излучения, а не от интенсивности его. Это предположение полностью исключает существование нижнего порога действия излучения и противоречит результатам двух работ Э. Варбурга[3], послуживших поводом для написания настоящей статьи.

---

[3] E. Warburg. Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1908, 9, 24 и 1909, 9, 21.

Из двух предположений следует, что число Z молекул первого типа, распадающихся в единицу времени, определяется выражением[4]

$$Z = A\rho n_1. \tag{1}$$

Множитель пропорциональности A в соответствии со сказанным может зависеть только от температуры газа. Как будет показано далее, это равенство выполняется и в том случае, если спектральная плотность излучения ρ (при частоте ν_0) не соответствует температуре газа T.

Мы будем предполагать, что рекомбинация — это обыкновенный процесс второго порядка в смысле закона действующих масс и что, следовательно, число молекул первого типа, образующихся в единице объема за единицу времени, пропорционально произведению концентраций n_2/V и n_3/V, причем коэффициент пропорциональности зависит только от температуры газа, а не от плотности существующего излучения (предположение III). Таким образом, число Z' молекул первого типа, образующихся в единицу времени, есть

$$Z' = A'V\frac{n_2}{V}\frac{n_3}{V}. \tag{2}$$

Рассматриваемая система, состоящая из излучения и газовой смеси, будет всегда находиться в термодинамическом равновесии, если число актов распада Z будет равно числу актов рекомбинации Z'; ибо в этом случае сохраняется не только количество молекул каждого типа, но и количество имеющегося излучения[5]. Это условие гласит

$$\frac{\frac{n_2}{V}\frac{n_3}{V}}{\frac{n_1}{V}} = \frac{\eta_2\eta_3}{\eta_1} = \frac{A}{A'}\rho, \tag{3}$$

причем A и A' зависят только от температуры газа. Наше рассмотрение приводит к своеобразному следствию, что при данной температуре газа и произвольно заданной плотности излучения (а значит, и температуре излучения) возможно термодинамическое равновесие. Однако это следствие не противоречит второму началу термодинамики, так как с переносом тепла от излучения к газу неизбежно связан определенный химический процесс; с помощью рассмотренной нами системы нельзя построить вечный двигатель второго рода.

---

[4] Ср. статью 31, формула (1а).— *Прим. ред.*

[5] При чтении корректуры я заметил, что это существенное для дальнейшего заключение справедливо только при условии, что при данной температуре газа ε не зависит от ρ.

§ 2. Условие термодинамического равновесия для системы, рассмотренной в § 1

Если S_s — энтропия находящегося в объеме V излучения, S_g — энтропия газовой смеси, то для каждого из найденных в предыдущем параграфе равновесных состояний должно выполняться условие, что для всякого бесконечно малого виртуального изменения состояний излучения и газа изменения полной энтропии системы не происходит. Рассмотрим виртуальное изменение, заключающееся в том, что количество энергии излучения $N\varepsilon$ (в окрестности ν_0) переходит в энергию газовой смеси с одновременным распадом молекулы (грамм-молекулы) первого газа. При таком виртуальном изменении температура смеси должна была бы заметно измениться. Чтобы избежать этого, мы, как известно, должны полагать, что газовая смесь постоянно может передавать тепло бесконечно большому термостату с той же температурой T. Тогда при виртуальном изменении температура газовой смеси не изменится; напротив, необходимо учесть, что термостат при виртуальном изменении приобретает в виде теплоты энергию — $(\delta E_s + \delta E_g)$, где E_s и E_g означают соответственно энергии излучения и газа. Поэтому условие равновесия гласит

$$\delta S_s + \delta S_g - \frac{\delta E_s + \delta E_g}{T} = 0. \qquad (4)$$

Вычислим теперь отдельные члены этого уравнения. Для рассматриваемого здесь виртуального изменения имеем

$$\delta E_s = -N\varepsilon,$$

$$\delta S_s = -\frac{N\varepsilon}{T_s},$$

где T_s — температура, соответствующая плотности излучения ρ. Вариации величин, относящихся к газу, мы вычислим обычными методами термодинамики, считая — что для дальнейшего несущественно — удельные теплоемкости не зависящими от температуры. Получаем прежде всего

$$E_g = \Sigma n_1 (c_{v_1} T + b_1),$$

$$S_g = \sum n_1 \left(c_{v_1} \ln T + c_1 - R \ln \frac{n_1}{V} \right).$$

Здесь введены обозначения: c_{v_1} — теплоемкость грамм-молекулы газа при постоянном объеме, b_1 — энергия грамм-молекулы первого газа при $T = 0$, c_1 — постоянная интегрирования для энтропии первого газа.

Из этих уравнений непосредственно получаем

$$\delta E_g = \sum \delta n_1 (c_{v_1} T + b_1),$$

$$\delta S_g = \sum \delta n_1 \left(c_{v_1} \ln T + c_1 - R - R \ln \frac{n_1}{V}\right),$$

причем следует положить

$$\delta n_1 = -1, \ \delta n_2 = +1, \ \delta n_3 = +1. \qquad (4а')$$

Уравнение (4), вследствие этих значений для вариаций и уравнения (3), принимает вид

$$-\frac{N\varepsilon}{RT_s} + \ln \alpha - \ln\left(\frac{A}{A'}\rho\right) = 0, \qquad (4а)$$

где для краткости сделана подстановка

$$\ln \alpha = \frac{N\varepsilon}{T} + \frac{1}{R}\sum \delta n_1 \left(c_{v_1} \ln T + c_1 - R - c_{v_1} - \frac{b_1}{T}\right). \qquad (4а'')$$

Величина α не зависит от T_s.

§ 3. Следствия из условия равновесия

Запишем теперь уравнение (4а) в виде

$$\rho = \frac{A'\alpha}{A} e^{-\frac{N\varepsilon}{RT_s}}. \qquad (4б)$$

Так как соотношение между T_s и ρ не может содержать T, то величины $A'\alpha/A$ и ε должны быть независимыми от T. Поскольку эти величины не зависят также от T_s, мы приходим к соотношению между ρ и T_s, соответствующему формуле излучения Вина. Отсюда мы заключаем:

Положенные в основу § 1 предположения о ходе фотохимических процессов совместимы с эмпирически известным законом теплового излучения только в том случае, если действующее излучение попадает в область применимости формулы Вина; однако в этом случае закон Вина является следствием наших предположений.

Вводя постоянную Планка, записывая формулу излучения Вина в виде

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{\varkappa T_s}}$$

и сравнивая с (4б), мы приходим к выводу, что должны выполняться соотношения

$$\varepsilon = h\nu_0, \tag{5}$$

$$\frac{A'\alpha}{A} = \frac{8\pi h\nu_0^3}{c^3}. \tag{6}$$

Таким образом, в качестве важнейшего следствия мы получаем соотношение (5), утверждающее, что *молекула газа, распадающаяся при поглощении излучения частоты* ν_0, *при своем распаде поглощает (в среднем) энергию излучения* $h\nu_0$. Мы рассматривали реакцию простейшего вида, но соотношение (5) можно было бы вывести другим способом и для других реакций в газах, происходящих при поглощении света. Очевидно также, что это соотношение аналогичным образом можно доказать для разбавленных растворов. Оно, вероятно, справедливо для общего случая.

Заменяя далее с помощью (6) величину α в соотношении (4а′), учитывая уравнение (3), применяя закон излучения Вина и полагая для краткости $\eta_2\eta_3/\eta_1 = \varkappa$, мы получаем

$$\ln\varkappa = \frac{Nh\nu_0}{RT} - \frac{Nh\nu_0}{RT_s} + \frac{1}{R}\sum\delta n_1\left[c_{v_1}\ln T + c_1 - (c_{v_1} + R) + \frac{b_1}{T}\right].$$

Это уравнение при $T = T_s$ переходит в известное уравнение диссоциационного равновесия газов — доказательство того, что изложенная здесь теория не противоречит термодинамической теории диссоциации.

Прага, январь 1912 г.

Поступила 18 января 1912 г.

31

ДОПОЛНЕНИЕ К МОЕЙ РАБОТЕ „ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЗАКОНА ФОТОХИМИЧЕСКОГО ЭКВИВАЛЕНТА“*

В названной выше работе[1], основываясь на некоторых подсказываемых опытом предположениях, я показал чисто термодинамическим способом, что при фотохимическом разложении молекулы газа (слабо интенсивным) излучением частоты ν_0 поглощается (в среднем) энергия излучения $h\nu_0$. Это исследование необходимо дополнить в одном существенном пункте. А именно, в этой работе предполагалось, что фотохимическое разложение газа может происходить только в бесконечно малой области частот света. Поэтому нельзя было получить ответ на вопрос, чем определяется величина поглощенной на одну молекулу энергии — частотой поглощаемого света или же собственной частотой поглощающей молекулы.

Ответ на этот вопрос можно получить только при рассмотрении случая, когда разложение молекулы происходит при облучении светом в конечной области частот. Исследование этого случая было подсказано в беседе со мной Э. Варбургом, изучавшим фотохимическое разложение озона; Варбург сообщил мне, что молекула O_3 подвергается фотохимическому разложению при облучении светом в области частот, вовсе не исчезающе малой по сравнению с ν_0.

Итак, рассмотрим случай, когда на данную молекулу действует сколько угодно большое число элементарных областей частот, которые вместе могут образовать непрерывную конечную область; пусть $\nu^{(1)}$, $\nu^{(2)}$ и т. д. означают средние частоты этих элементарных областей. Добавим теперь к сделанным в первой работе предположениям допущение, что число распадающихся в единицу времени молекул равно сумме количеств актов распада, которые вызывались бы в единицу времени независимо каждой об-

---

* *Nachtrag zu meiner Arbeit*: «*Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentgesetzes*». Ann. Phys., 1912, 38, 881—884.

[1] A. Einstein. Ann. Phys., 1912, 37, 832. (Предыдущая статья).

ластью частот. Тогда для числа распадающихся в единицу времени молекул первого типа [ср. формулу (1) цитированной работы] мы получаем

$$Z = n_1(A^{(1)}\rho^{(1)} + A^{(2)}\rho^{(2)} + \cdots). \tag{1a}$$

Уравнение (2) для числа Z' актов рекомбинации остается без изменений.

В рассматриваемом теперь случае тоже существует возможность «обыкновенного» термодинамического равновесия, когда излучение является излучением *абсолютно черного тела* с температурой, равной температуре газовой смеси. При заданной температуре газа также существует бесконечно большое количество составов излучения, для которых должно осуществляться «необыкновенное» термодинамическое равновесие, если отношение $\eta_2\eta_3/\eta_1$ имеет соответствующее значение. Но равенство $Z = Z'$ в рассматриваемом теперь случае уже не будет *достаточным* условием термодинамического равновесия. Чтобы это равновесие существовало, необходимо сверх того потребовать равенства поглощаемой и вновь излучаемой в единицу времени энергии света для каждой фотохимически активной элементарной области спектра излучения.

Легко показать, что случаи «необыкновенного» термодинамического равновесия должны существовать. Именно, обозначая концентрации молекул и плотности излучения соответственно через

$$\eta_{10},\ \eta_{20},\ \eta_{30},$$

$$\rho_0^{(1)},\ \rho_0^{(2)},\ \ldots,$$

в случае «обыкновенного» термодинамического равновесия, причем и смесь газов, и действующее излучение в каждой отдельной элементарной области частот обладают температурой T, мы находим, что

$$\frac{\eta_{10}}{x},\ \eta_{20},\ \eta_{30},$$

$$x\rho_0^{(1)},\ x\rho_0^{(2)},\ \ldots,$$

представляют собой значения концентраций молекул и плотностей излучения, при которых существует «необыкновенное» термодинамическое равновесие при произвольных значениях x, если только газовая смесь имеет температуру T. В самом деле, из (1a) и (2) следует, что условие $Z = Z'$ по-прежнему выполняется. Например, в первой области оно не зависит от величины испускаемой в единицу времени энергии излучения, поскольку η_2 и η_3 не изменяются, и оно также не зависит от поглощаемой в единицу времени энергии, так как произведение $\eta_1\rho^{(1)}$ сохраняется.

Эти состояния необыкновенного термодинамического равновесия, принадлежащие температуре смеси T, отличаются тем, что плотности $\rho^{(1)}$,

$\rho^{(2)}$ и т. д. элементарных областей относятся друг к другу так же, как плотности $\rho_0^{(1)}$, $\rho_0^{(2)}$ и т. д., соответствующие этим областям при температуре смеси T при обыкновенном термодинамическом равновесии. Если выполняется это необходимое условие необыкновенного термодинамического равновесия

$$\frac{\rho^{(1)}}{\rho_0^{(1)}} = \frac{\rho^{(2)}}{\rho_0^{(2)}} \text{ и т. д.,} \tag{5}$$

то уравнение (1а) можно преобразовать к виду

$$Z = n_1\left[A^{(1)}\rho^{(1)} + A^{(2)}\left(\frac{\rho_0^{(2)}}{\rho_0^{(1)}}\rho^{(1)} + \ldots\right)\right] = n_1\left(A^{(1)} + A^{(2)}\frac{\rho_0^{(2)}}{\rho_0^{(1)}} + \ldots\right)\rho^{(1)},$$

или, наконец, к более краткой форме

$$Z = A^{(1)*}\,\rho^{(2)}\,n_1, \tag{1б}$$

где $A^{(1)*}$ зависит только от T (температуры смеси).

Используя соотношения (1б) и (2) цитированной работы, вместо уравнения (3) мы получим

$$\frac{\frac{n_2}{V}\,\frac{n_3}{V}}{\frac{n_1}{V}} = \frac{\eta_2\eta_3}{\eta_1} = \frac{A^{(1)*}}{A'}\,\rho^{(1)}. \tag{3а}$$

Если это уравнение, так же как и (5), выполняется, то существует «необыкновенное» термодинамическое равновесие.

Рассматривая случай необыкновенного термодинамического равновесия, мы должны считать допустимым виртуальное изменение системы, при котором одна грамм-молекула первого газа смеси разлагается с поглощением энергии $N\varepsilon^{(1)}$ излучения в первой элементарной области таким образом, что энергии остальных элементарных областей не изменяются. При этом виртуальном изменении должно выполняться условие $\delta_{\text{полн}} = 0$, как и в ранее рассмотренном случае, когда фотохимически активным было только излучение в одной единственной элементарной области [2].

При этом вычисление точно совпадает с тем, которое было проделано в цитированной работе для монохроматического излучения, с единственным

[2] Это было бы недопустимым только в том случае, если бы элементарные законы поглощения и испускания были такими, что поглощение или испускание излучения одной частоты обязательно сопровождалось поглощением или испусканием света других частот.

отличием, что все связанные с излучением величины надо относить к величинам первой элементарной области. В частности, вместо (5) мы получаем уравнение

$$\varepsilon^{(1)} = h\nu^{(1)}. \tag{5a}$$

Итак, из изложенных соображений следует, что энергия, поглощаемая на один распад молекулы, зависит не от собственной частоты поглощающей молекулы, но от частоты излучения, вызывающего распад. Ведь если бы это не соответствовало уравнению (5a), то, на мой взгляд, нам пришлось бы заключить, что поглощение или испускание в различных областях частот происходит не независимо, а взаимосвязанно. Тогда рассмотренное нами виртуальное изменение пришлось бы считать несовместимым с элементарными законами.

Прага, 12 мая 1912 г.

Поступила 12 мая 1912 г.

ОТВЕТ НА ЗАМЕЧАНИЕ И. ШТАРКА „О ПРИМЕНЕНИИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ЗАКОНА ПЛАНКА...“ *

И. Штарк опубликовал по поводу моей недавно вышедшей работы [1] замечание с целью защиты своего приоритета [2]. Я не собираюсь обсуждать поднятый им вопрос о приоритете, так как это едва ли кого может интересовать, тем более что в случае закона фотохимического эквивалента речь идет о вполне очевидном следствии из гипотезы квантов [3]. Однако из замечания Штарка я вижу, что цель моей работы была разъяснена недостаточно. Следовало бы подчеркнуть, что для вывода закона фотохимического эквивалента не требуется квантовая гипотеза и что этот закон можно получить, исходя из некоторых простых предположений о фотохимическом процессе, термодинамическим путем.

Прага, 30 мая 1912 г.

Поступила 30 мая 1912 г

* *Antwort auf eine Bemerkung von J. Stark «Über eine Anwendung des Planckschen Elementargesetzes...».* Ann. Phys., 1912, 38, 888.

[1] A. Einstein. Ann. Phys., 1912, 37, 832. (Статья 30).
[2] J. Stark. Ann. Phys., 1912, 38, 467.
[3] Впрочем, для случая, когда фотохимически чувствительная молекула расщепляется на ионы, я сформулировал закон уже в моей первой работе о гипотезе квантов [Ann. Phys., 1905, 17, 148). (Статья 7)].

33

К СОВРЕМЕННОМУ СОСТОЯНИЮ ПРОБЛЕМЫ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ *

§ 1. Связь между удельной теплоемкостью и формулой излучения

Один из самых первых и самых блестящих успехов молекулярно-кинетическая теория теплоты одержала в области удельной теплоемкости, когда была точно вычислена удельная теплоемкость одноатомного газа на основе его уравнения состояния. И вот теперь именно в теории удельной теплоемкости обнаруживается несостоятельность молекулярной механики.

В соответствии с молекулярной механикой средняя кинетическая энергия атома, не связанного жестко с другими атомами, равна $\frac{3}{2}\,\frac{RT}{N}$, где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, N — число молекул в одной грамм-молекуле. Отсюда сразу следует, что удельная теплоемкость одной грамм-молекулы одноатомного идеального газа при постоянном объеме равна $^3/_2\,R$, или 2,97 калорий, что очень хорошо согласуется с опытом. Если же атом движется не свободно, а колеблется около положения равновесия, то он должен иметь не только указанную среднюю кинетическую энергию, но еще и потенциальную энергию; это мы и должны предполагать для твердого тела. Чтобы расположение атомов было стабильным, потенциальная энергия, соответствующая смещению атома от его положения равновесия, должна быть положительной. Так как к тому же среднее удаление атомов от положения равновесия должно возрастать с тепловым возбуждением, т. е. с температурой, то этой

---

* *Zum gegenwärtigen Stande des Problems der spezifischen Wärme.* Abhandl. Dtsch. Bunsengesell., 1914, 3, 330—364. (Французский текст опубликован в «Conseil de Physique, Institute Solvay, 1911. Rapports». Paris, Gauthier. 1912, 407—435.— *Прим. ред.*).

потенциальной энергии всегда должна соответствовать *положительная* часть удельной теплоемкости. Следовательно, согласно нашей молекулярной механике, атомная теплоемкость твердого тела должна быть всегда больше 2,97. В случае, когда силы притяжения атома к его положению равновесия пропорциональны смещению, теория, как известно, дает для атомной теплоемкости значение $2 \cdot 2{,}97 = 5{,}94$. Действительно, уже давно известно, что атомные теплоемкости твердых элементов при обычной температуре имеют значения, для большинства элементов мало отклоняющиеся от 6 (закон Дюлонга и Пти). Но не менее хорошо известно, что существуют элементы с меньшей атомной теплоемкостью. Так, Х.-Ф. Вебер уже в 1875 г. нашел, что атомная теплоемкость алмаза при $-50°$ С равна примерно 0,76, т. е. значительно меньше, чем это предсказывается молекулярной механикой. Уже один этот результат показывает, что молекулярная механика не может дать правильных значений удельной теплоемкости твердых тел—по крайней мере при низких температурах. Кроме того, законы дисперсии показывают, что атом может содержать в себе не только одну материальную точку, но и несколько движущихся независимо от атома как целого материальных точек с электрическим зарядом (поляризационных электронов), которые — вопреки статистической механике — не дают никакого вклада в удельную теплоемкость.

До недавнего времени, пока исследования Планка[1] не представили эту проблему в совершенно новом свете, мы не могли увязывать с другими свойствами вещества эти расхождения с теорией. Хотя дело еще не зашло настолько далеко, чтобы потребовать замены классической механики такой теорией, которая бы давала правильные результаты и для быстрых тепловых колебаний, однако мы узнали, каким именно способом отклонение от закона Дюлонга и Пти закономерно связано с другими свойствами веществ. Ниже я приведу беглый набросок хода мыслей в исследованиях Планка, чтобы выяснить их связь с нашей проблемой. К теории закона излучения в замкнутой полости при температурном равновесии (закона излучения черного тела) можно прийти, исследуя теоретически задачу о том, при какой плотности и при каком составе излучение будет находиться в статистическом равновесии с идеальным газом, если существуют образования, обеспечивающие возможность обмена энергией между излучением и газом. Таким образованием может быть материальная точка, удерживаемая в некоторой точке пространства силами, пропорциональными смещению ее из этой пространственной точки (осциллятор); предполагается, что такая материальная точка обладает электрическим зарядом. Предположим

[1] M. Planck. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, p. 104—166. (См. перевод: М. Планк. Лекции по теории теплового излучения. Отдел четвертый. М.— Л., 1915.— *Прим. ред.*).

теперь, что в объеме, ограниченном идеальными зеркальными стенками, находятся: тепловое излучение, газ и осцилляторы указанного выше типа. Осцилляторы благодаря своему электрическому заряду испускают излучение и беспрерывно получают новые импульсы от поля излучения. В то же время материальная точка сталкивается с молекулами газа и таким образом обменивается энергией с газом. Следовательно, осцилляторы осуществляют обмен энергией между газом и излучением, и распределение энергии в системе в состоянии статистического равновесия полностью определяется суммарной энергией, если мы предположим, что имеются осцилляторы всех частот.

И вот Планк, основываясь на электродинамике Максвелла и механических уравнениях движения материальной точки, показал, что — если имеются только осциллятор и излучение и нет газа — между средней энергией осциллятора $\overline{E}_\nu$ частоты ν и плотностью излучения u_ν существует соотношение[2]

$$\overline{E}_\nu = \frac{3c^3 u_\nu}{8\pi\nu^2}. \tag{1}$$

С другой стороны, из положений статистической механики вытекает следующее. Если в нашем объеме будут находиться только осцилляторы (незаряженные) и газ, то температура T и средняя энергия осциллятора $\overline{E}_\nu$ будут связаны соотношением

$$\overline{E}_\nu = \frac{3RT}{N}. \tag{2}$$

Если же осцилляторы будут взаимодействовать одновременно с излучением и газом, как это необходимо предполагать в нашем случае, то соотношения (1) и (2), справедливые в указанных частных случаях по отдельности, должны выполняться одновременно; в самом деле, невыполнение одного из этих соотношений повлекло бы за собой постоянный перенос энергии либо от излучения к резонаторам, либо от газа к резонаторам.

Исключая $\overline{E}_\nu$ из обоих этих равенств, мы получаем в качестве условия равновесия между газом и излучением соотношение

$$u_\nu = \frac{8\pi R}{c^3 N}\nu^2 T.$$

Это и есть единственная формула для плотности излучения, согласующаяся одновременно с нашей механикой и электродинамикой. Однако теперь признается всеми, что эта формула не соответствует действительности.

....

[2] Здесь рассматривается осциллятор с тремя степенями свободы.

В самом деле, в то время как она обращает интеграл $\int\limits_0^\infty n_\nu d\nu$ в бесконечность, так что в соответствии с ним тепловое равновесие между излучением и веществом при отличном от нуля теплосодержании в последнем было бы вообще невозможным, опыт показывает, что в действительности статистическое равновесие существует при конечной плотности излучения.

Ввиду этого несоответствия наших теорий действительности Планк поступает следующим образом. Он отвергает соотношение (2) и тем самым основы механики, но сохраняет соотношение (1), хотя при выводе (1) также применяется механика. Свою теорию излучения он получает, заменяя (2) соотношением, при выводе которого впервые вводит гипотезу квантов. Однако нам в дальнейшем не понадобится ни соотношение (2), ни соответствующее ему соотношение и потребуется только соотношение (1). Оно показывает, какой должна быть средняя энергия осциллятора, чтобы он в среднем испускал такое же количество излучения, какое и поглощает. Но даже отказываясь от соотношения (2), мы должны допустить, что соотношение (1) выполняется не только тогда, когда осциллятор взаимодействует лишь с излучением, но и тогда, когда с осциллятором сталкиваются молекулы газа при условии равенства температур. В самом деле, если средняя энергия осциллятора при этом изменялась бы, то осцилляторы в среднем испускали бы больше излучения, чем поглощали, или наоборот. Соотношение (1) продолжает оставаться справедливым и в том случае, если взаимодействие между осцилляторами и газом определяется главным образом изменениями энергии резонаторов; следовательно, оно остается в силе, вероятно, и тогда, когда взаимодействие с осцилляторами отсутствует, например, при отсутствии заряда у осциллятора. Оно выполняется и в том случае, если с осциллятором будет взаимодействовать не идеальный газ, а какое-нибудь другое тело, лишь бы осциллятор совершал приблизительно монохроматические колебания.

Таким образом, подставляя в соотношение (1) вместо плотности излучения u_ν ту функцию ν и T, которую дают исследования излучения черного тела, мы получаем среднюю тепловую энергию как функцию ν и T для системы, совершающей приближенно монохроматические колебания. Взяв за основу формулу излучения Планка, как подтверждаемую опытом с большой точностью, мы получаем из соотношения (1)

$$\overline{E}_\nu = \frac{3h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \qquad (3)$$

где $k = R/N$ и h — вторая постоянная формулы Планка $(6{,}55 \cdot 10^{-27})$. Предполагая, что грамм-атом твердого элемента содержит N таких почти

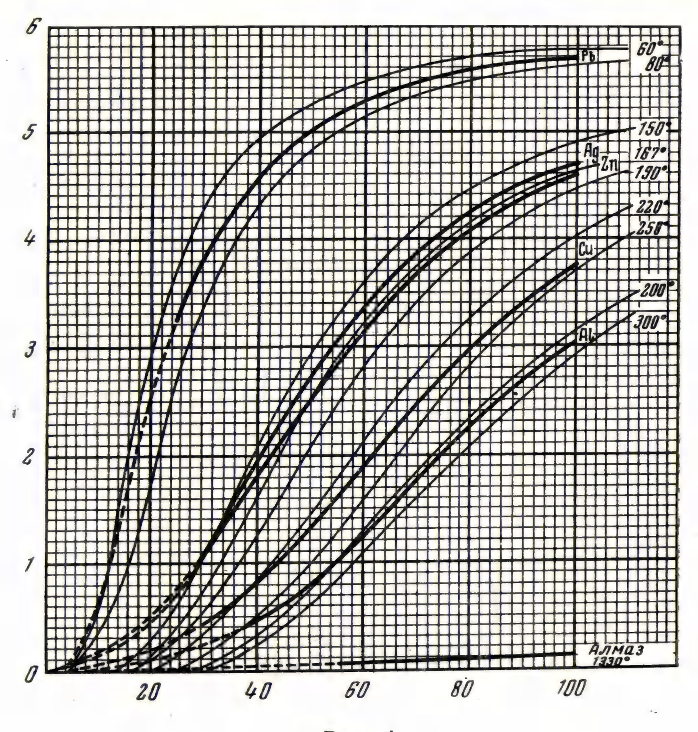


Рис. 1.

монохроматических осцилляторов, мы получаем его атомную теплоемкость c путем дифференцирования по T и умножения на N (при этом вводим обозначение $h/k = \beta$):

$$c = 3R \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}. \qquad (4)$$

В какой мере правильно эта формула воспроизводит поведение удельной теплоемкости твердых элементов при низких температурах, показывает рис. 1, взятый из статьи Нернста [3]. На графике экспериментальные кривые проведены толстыми, теоретические — тонкими линиями; около последних указаны соответствующие значения $\beta\nu$.

[3] W. Nernst. Zs. Elektrochem., 1911, **17**, 274.

Хотя систематические отклонения экспериментальных кривых от теоретических и имеются, согласие выглядит прямо-таки поразительным, учитывая, что каждая кривая полностью определяется одним единственным параметром ν, а именно, собственной частотой атома соответствующего элемента. Таким образом, сохранение соотношения (1), которое с точки зрения теории выглядит не вполне обоснованным, полностью оправдывается на опыте. Следует особо подчеркнуть одно обстоятельство. *Подтверждение формулы (**1**) на опыте ничуть не доказывает правильности гипотезы квантов.* Вообще из подтверждения соотношения (1) нельзя сделать никаких выводов относительно механики, которые не были бы следствиями формулы излучения и соотношения (2).

Откуда же берутся систематические расхождения между наблюдаемой и теоретической кривыми? Почему при уменьшении температуры удельная теплоемкость стремится к нулю медленнее, чем этого требует теория? Чтобы получить правильный, по моему мнению, ответ на эти вопросы, нам придется глубже проникнуть в механизм тепловых колебаний атомов. Маделунг [4] и вслед за ним независимо Сазерленд [5] установили следующее. В двухатомных солях (например, KCl) вычисленная из упругих постоянных частота упругих волн, при которой длина волны по порядку величины становится равной расстоянию между молекулами, имеет такой же порядок величины, что и инфракрасные собственные частоты тел, определяемые с помощью остаточного излучения. Этот факт наводит на мысль, что силы межатомного взаимодействия, определяющие инфракрасные собственные частоты, или вообще колебания атомов около их положения равновесия, по существу, тождественны силам, противодействующим деформациям твердых тел. Основываясь на этом, Маделунг [6] и я [7] предприняли попытку приближенно вычислить эти собственные частоты из упругих постоянных, причем Маделунг обратил свое внимание на оптические собственные частоты простых соединений, тогда как я — на собственные частоты, определяющие удельную теплоемкость. Самая примитивная модель, которая может быть положена в основу таких вычислений, — это, вероятно, следующая. Исходя из представления о том, что атомы образуют кубическую пространственную решетку, мы полагаем, что каждый атом имеет 26 соседей, расположенных от него на примерно одинаковом расстоянии d. Каждому изменению Δ этого расстояния d противодействует сила $a\Delta$; постоянная a определяет жесткость модельного тела.

....

[4] E. Madelung. Nachr. Königl. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl., 1909, **20**, II.
[5] W. Sutherland. Phil. Mag., 1910, **20**, 657.
[6] E. Madelung. Phys. Zs., 1910, **11**, 898.
[7] A. Einstein. Ann. Phys., 1911, **34**, 120. (Статья 29).

Как сжимаемость модельного тела k, так и собственную частоту атома ν можно представить теперь как функцию a. Частоту мы находим, полагая, что 26 соседей рассматриваемого атома удерживаются в своих положениях равновесия, а атом колеблется. Исключая из полученных двух соотношений вспомогательный параметр a, мы получаем следующее соотношение между ν и k:

$$\frac{c}{\nu} = \lambda = 1{,}08\cdot 10^3 M^{1/3}\rho^{1/6}k^{1/2}. \qquad (5)$$

При этом c означает скорость света в пустоте, λ — длину волны в пустоте, соответствующую частоте ν, M — вес грамм-молекулы, ρ — плотность.

С помощью этой формулы я получил для серебра $\lambda\cdot 10^4 = 73$, тогда как Нернст нашел из удельной теплоемкости $\lambda\cdot 10^4 = 90$. Хорошее согласие по порядку величины вряд ли может быть случайным, так что тождественность сил, обусловливающих степень жесткости и тепловую собственную частоту, можно считать установленной довольно надежно. Разумеется, такая формула может давать только грубое приближение, так как она не учитывает индивидуальных свойств веществ (например, характера кристаллической структуры).

С каким приближением можно выразить по формуле (5) действительные соотношения — это зависит, наконец, от того, в какой степени отдельное тело вообще можно характеризовать расстоянием D до соседних атомов, массой отдельного атома и сжимаемостью. Если это имеет место, то в качестве характерной величины, например вместо сжимаемости, можно взять другое фундаментальное свойство тела, причем формула для собственной частоты выводится из соображений размерностей. Линдеман[8] выбрал в качестве третьей характерной величины температуру плавления T_s и получил формулу

$$\nu = 2{,}12\cdot 10^{12}\sqrt{\frac{T_s}{Mv^{2/3}}}, \qquad (6)$$

причем численный множитель определен из опыта, T_s означает температуру плавления, v — атомный объем, M — вес грамм-атома.

Точность, с какой эта формула до настоящего времени соответствует фактам, оказывается неожиданно большой. Приведу таблицу из цитированной работы Нернста (см. табл. 1).

Поставим теперь снова вопрос, почему наблюдаемая зависимость удельной теплоемкости от температуры отличается от теоретической зависимости. По моему мнению, причину следует искать в том, что тепловые колебания сильно отличаются от монохроматических, так что этим колебаниям

[8] Lindemann. Phys. Zs., 1910, 11, 609.

Таблица 1

Элемент	$\nu\cdot 10^{-12}$ из удельной теплоемкости	$\nu\cdot 10^{-12}$ по формуле Линдемана	Элемент	$\nu\cdot 10^{-12}$ из удельной теплоемкости	$\nu\cdot 10^{-12}$ по формуле Линдемана
Pb	1,44	1,4	Cu	4,93	5,1
Ag	3,3	3,3	Al	5,96	5,8
Zn	3,6	3,3	J	1,5	1,4

соответствует, собственно, не какая-то определенная частота, а некоторый интервал частот[9]. Выше мы говорили о вычислении ν из упругих сил; при вычислении было сделано упрощающее предположение, что атомы, соседние с рассматриваемым колеблющимся атомом, находятся в покое. Но в действительности они тоже колеблются и все время влияют на движение рассматриваемого атома. Я не буду здесь заниматься исследованием истинного движения атома, а только покажу на одном простом частном случае, что о какой-либо определенной частоте не может быть и речи. Если мы представим себе, что два соседних атома колеблются вдоль линии их центров, а все остальные удерживаются в состоянии покоя, то, совершая колебания в противофазе (т. е. так, что их смещения в каждое мгновение противоположны по знаку), эти атомы, очевидно, будут иметь бóльшую частоту, чем при колебаниях в фазе; дело в том, что упругие силы между этими двумя атомами действуют в первом, а не во втором случае. Таким образом, необходимо предположить, что тело ведет себя примерно так, как набор осцилляторов с разными частотами. И вот Нернст и Линдеман нашли, что существующим опытным данным можно достаточно хорошо удовлетворить, предполагая, что вещество ведет себя как набор осцилляторов, половина которых имеет частоту ν, а другая половина — частоту $\nu/2$. Этому предположению соответствует формула

$$c = \frac{3}{2} R \left[\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right]. \tag{4a}$$

Однако в соответствии со сказанным я не думаю, чтобы эту формулу можно было считать теоретической. Точную формулу можно получить из

[9] В этом вопросе нет единого мнения. Так, Нернст, освободивший все относящиеся к этой проблеме результаты от их призрачного теоретического бытия, не согласен со мной. (Ср., например, Sitzungsber. Berl. Akad., 1911, St. XXII).

уравнения (4) только суммированием по всей области частот от нуля до бесконечности. Все же Нернст и Линдеман достигли существенного успеха, поскольку их формула дает лучшее согласие с опытом без введения новой постоянной, характеризующей рассматриваемое вещество [10].

Разумеется, формула (4) или (4а) дает нам также возможность вычислить удельную теплоемкость химических соединений в твердом состоянии. При этом для каждого типа атомов надо лишь составить выражение типа (4а) и затем эти выражения сложить. Соединения обычно имеют инфракрасные собственные частоты, которые можно обнаружить по оптическим полосам поглощения в инфракрасной области и по металлическому отражению в соответствующих областях. Как показал Друде, эти инфракрасные частоты соответствуют колебаниям заряженных тяжелых атомов. Следовательно, это колебания таких же объектов и под действием таких же сил, какие мы только что изучали. Существует только одно отличие — силы, приводящие в движение атомы при облучении, в противоположность силам, определяющим тепловое взаимодействие, обнаруживают известную упорядоченность в пространстве, так что фазы одинаково заряженных соседних атомов не могут быть независимыми. Поэтому, конечно, нельзя утверждать, что оптические собственные частоты тождественны тепловым частотам; но во всяком случае они не должны различаться слишком сильно.

Этот вывод теории также подтверждается. Действительно, по Нернсту, он позволяет удовлетвортельно объяснить молекулярную теплоемкость KCl и NaCl в предположении, что в каждом из этих веществ атом металла и атом галогена имеют одинаковую частоту; сравнение собственных частот, вычисленных из удельной теплоемкости, с центрами тяжести полос инфракрасного поглощения, как показывают взятые из статьи Нернста значения (см. табл. 2),

Таблица 2

$\beta\nu$ из удельной теплоемкости	$\beta\nu$ из остаточных лучей
218	203 и 232
287	303 и 265

---

[10] Точные исследования удельной теплоемкости твердых бинарных соединений из очень тяжелого и легкого атомов представляли бы, возможно, большой интерес, так как легкие атомы, вероятно, совершают колебания, близкие к монохроматическим, требуемым теорией.

говорит о том, что ожидаемое согласие и притом очень хорошее действительно существует. Дальнейшее теоретическое и экспериментальное изучение этой взаимосвязи между тепловыми и оптическими свойствами изоляторов еще приведет, вероятно, к очень интересным результатам. В частности, надо надеяться, что мы узнаем что-нибудь о сущности поглощения излучения, так как в области инфракрасных колебаний можно рассчитывать на понимание не только оптической, но и тепловой стороны явления. Особенно большой интерес представляло бы исследование температурной зависимости поглощательной способности.

Однако описанные выше большие достижения ни в коей мере не должны затушевывать тот факт, что относительно законов периодического движения атомов и вообще относительно законов механики для случая, когда сравнительно малые скорости сопровождаются большими производными скоростей по времени, мы находимся еще в полном неведении. Это отчетливо проявляется, как только мы пытаемся применить к объекту с отличным от гармонического движением способ рассмотрения, который привел нас к температурной зависимости средней энергии синусоидально колеблющихся систем. Такая проблема всегда сводится к нахождению средней энергии объекта (обладающего электрическим зарядом) в поле излучения черного тела. Но при решении этой задачи нам не обойтись без той самой механики, непригодность которой неопровержимо доказана! То обстоятельство, что рассуждения Планка правильно дают (или кажется, что дают) соотношение (1), на котором основывается теория удельной теплоемкости, при современном положении вещей мы должны приписывать не более, чем счастливой случайности. Действительно, совершенно аналогичные рассуждения приводят в других случаях к неверным результатам.

В самом деле, если мы представим себе свободно движущийся в объеме с излучением осциллятор, например, одноатомную молекулу с собственной частотой в ультрафиолетовой области, то, исследуя колебания и силы, действующие на осциллятор со стороны излучения, мы можем вычислить среднюю кинетическую энергию поступательного движения осциллятора[11]. В этом случае эта средняя кинетическая энергия должна принимать значение, которое дает для молекулы газа кинетическая теория газов. Но указанное рассмотрение, если исходным пунктом считать эмпирически известный закон излучения (например, формулу Планка), дает для кинетической энергии поступательного движения слишком малые значения. Таким образом, ясно, что ко всякому новому применению формулы излучения для объяснения тепловых свойств вещества следует относиться с недоверием; ведь всякий раз при таком применении приходится опираться

---

[11] A. Einstein, L. Hopf. Ann. Phys., 1910, 33, 1105. (Статья 21).

на безусловно неприменимую во всех случаях механику и на электродинамику, быть может, также требующую изменения.

Несмотря на эти принципиальные сомнения, следует попытаться применить указанный метод к вращательному движению жесткой двухатомной молекулы вокруг оси, перпендикулярной линии центров атомов. Предполагая, что атомы обладают противоположными электрическими зарядами, можно ограничиться рассмотрением вращения вокруг оси, фиксированной в пространстве.

Я пытался решить эту задачу, но не достиг цели ввиду математических трудностей[12]. Решение дало бы сведения о том, при каких температурах следует ожидать отклонений отношения удельных теплоемкостей от значения $^7/_5$.

§ 2. Теоретические замечания о гипотезе квантов

Обратимся теперь к самому важному, но по сути дела еще нерешенному вопросу. Как надо переделать механику, чтобы она описывала формулу излучения Планка и тепловые свойства вещества? Уже в фундаментальной работе Планка [13] о формуле излучения содержится самое главное, что мы знаем по этому вопросу; а именно, к согласующейся со всеми выполненными до настоящего времени опытами формуле для средней энергии осциллятора как функции температуры мы приходим, предполагая, что осциллятор может принимать только такие значения энергии, которые являются целочисленными кратными величине $h\nu$ ($0 \cdot h\nu$, $1 \cdot h\nu$, $2 \cdot h\nu$ и т. д.).

Согласно статистической механике вероятность dW того, что энергия (линейного) осциллятора при температуре T лежит между E и $E + dE$, задается формулой

$$dW = \mathrm{const}\, e^{-\frac{E}{kT}}\, dE.$$

В соответствии с только что приведенной гипотезой, в тесной связи с этим результатом следовало бы положить для значений энергии, кратных $h\nu$,

$$W = \mathrm{const}\, e^{-\frac{E}{kT}},$$

[12] Другой интересный путь для решения этого вопроса предложил Нернст (W. N e r n s t. Zs. Elektrochem., 1911, 17, 270). Мы еще вернемся к этому в § 4.

[13] M. P l a n c k. Ann. Phys., 1900, 1, 69.

а для всех остальных значений энергии — $W = 0$. Для средней энергии осциллятора получается $\bar{E} = \Sigma EW$ или, поскольку должно выполняться соотношение $\Sigma W = 1$,

$$\bar{E} = \frac{\Sigma EW}{\Sigma W} = \frac{0 \cdot e^{-\frac{0}{kT}} + h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 2h\nu e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \cdots}{e^{-\frac{0}{kT}} + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \cdots} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Вот это-то выражение, которое было найдено Планком и по его теории должно заменить формулу (2), и дает совместно с соотношением (1) формулу излучения Планка.

Насколько эта гипотеза выглядит простой и насколько просто с ее помощью получается формула Планка, настолько при ближайшем рассмотрении кажется странным и противоречащим нашим взглядам ее содержание. Возьмем атом алмаза при 73° K; что можно сказать о процессе колебаний атомов, исходя из гипотезы Планка? Полагая вместе с Нернстом $\nu = 27{,}3 \cdot 10^{12}$, мы получаем из формулы для осциллятора [14]:

$$\frac{\bar{E}}{h\nu} = e^{-18{,}6}.$$

Следовательно, средняя энергия осциллятора $\bar{E}$ составляет исчезающе малую долю (около 10^{-8}) энергии кванта $h\nu$. В данный момент из каждых 10^8 атомов совершает колебания только один, тогда как все остальные атомы находятся в полном покое. Каким бы твердым ни было убеждение, что наша механика неприменима для таких движений, подобная картина все же выглядит очень странной.

К этому я хочу добавить еще одно замечание. По Эйкену [15], алмаз при низких температурах проводит тепло ненамного хуже меди, причем температурная зависимость теплопроводности во всяком случае не очень сильная. Попытаемся представить себе картину теплопроводности с точки зрения квантовой теории. Для этого мы должны иметь представление о том, как распространяются кванты. Так как при низких температурах они разделены друг от друга большими расстояниями, то, вероятно, они будут распространяться независимо один от другого. Далее, если можно говорить о синусоидальном колебательном движении атома, квант должен быть связан с атомом по крайней мере в течение половины периода колебания. Если же он перейдет к другому атому, то, по всей вероятности, к со-

[14] Здесь я использую для вычислений первоначальную, а не улучшенную Нернстом формулу, чтобы обеспечить возможность ясной теоретической интерпретации; это допустимо, так как речь идет только о грубой оценке.

[15] Eucken. Zs. Phys., 1911, 12, 1003.

седнему и притом по законам случая. Я не буду приводить здесь простой расчет, который можно проделать, основываясь на этом представлении, но замечу только, что поток тепла должен быть пропорционален пространственной производной плотности квантов; следовательно, при низких температурах

$$\text{Поток тепла} \sim \frac{d}{dx}\left(e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \sim -\frac{1}{T^2}e^{-\frac{h\nu}{kT}}\frac{dT}{dx},$$

$$\text{Теплопроводность} \sim \frac{1}{T^2}e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

Таким образом, в противоположность экспериментальным данным Эйкена теплопроводность при низких температурах должна была бы экспоненциально приближаться к нулю[16]. Чтобы избежать такого заключения, пришлось бы сделать совсем невероятные предположения о движении квантов. Видно, что квантовая теория в ее простейшей форме лишь с трудом может быть приведена в удовлетворительное согласие с опытом.

При таком положении вещей уместно попытаться выяснить статистические свойства тепловых явлений, исходя из известных к настоящему времени тепловых свойств тел. При этом мы будем опираться на общую теорему Больцмана о связи между статистической вероятностью и энтропией состояний

$$S = k\ln W + \text{const}.$$

Теорема Больцмана сразу дает статистическую вероятность отдельных состояний, которые может принимать замкнутая в себе система, если ее энтропия S задана.

Применим теорему к твердому телу с теплоемкостью c, находящемуся в (тепловом) контакте с резервуаром с бесконечно большой теплоемкостью и температурой T. Предположим, что в идеальном тепловом равновесии тело обладает энергией E. Однако его мгновенная энергия будет отклоняться от E большей частью на весьма малую величину ε, и так же будет вести себя его мгновенная температура, которую мы будем обозначать через $T + \tau$; это — необходимое следствие беспорядочности тепло-

[16] Проделав указанный расчет, я нашел для теплопроводности в качестве верхней границы формулу

$$\frac{9}{13}v^{-\frac{1}{3}}N^{-\frac{2}{3}}\nu c,$$

дающую по сравнению с опытом слишком малые значения; впрочем, этот результат получается и без гипотезы квантов.

вого движения. Энтропия, соответствующая определенному значению ε или τ, получается из соотношения

$$dS = \frac{cd\tau}{T+\tau} - \frac{cd\tau}{T},$$

откуда, выбирая соответствующим образом постоянные интегрирования и отбрасывая члены выше второй степени по τ, находим

$$S = -\frac{c\tau^2}{T^2} = -\frac{\varepsilon^2}{2cT^2}.$$

Отсюда по теореме Больцмана получаем

$$W = \text{const}\, e^{-\frac{\varepsilon^2}{2kcT^2}}.$$

Средний квадрат $\overline{\varepsilon^2}$ отклонения энергии от среднего значения E, таким образом, дается формулой

$$\overline{\varepsilon^2} = kcT^2.$$

Это соотношение является совершенно общим. Применим теперь его к идеальному химически простому твердому телу с частотой ν, состоящему из n грамм-атомов. Для этого тела мы должны положить

$$c = 3nR \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}.$$

Подставляя это выражение для c в предыдущую формулу и исключая T с помощью соотношения

$$E = 3nN \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

мы получаем простое соотношение:

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^2} = \frac{h\nu}{E} + \frac{1}{3Nn} = \frac{1}{Z_q} + \frac{1}{Z_f},$$

если мы обозначим через $Z_q = E/h\nu$ среднее число имеющихся в теле планковских «квантов», а через $Z_f = 3nN$ — общее число степеней свободы всех атомов системы.

Из этого соотношения видно, что относительные флуктуации энергии системы, создаваемые беспорядочным тепловым движением, соответствуют

двум совершенно разным причинам, которые выражаются двумя слагаемыми в правой части. Относительная флуктуация, соответствующая второму слагаемому, которая по нашей механике вообще должна быть единственной, обусловлена тем, что число степеней свободы тела конечное [17]; она не зависит от величины энергии. Однако относительная флуктуация, соответствующая первому слагаемому, вовсе не связана с числом степеней свободы тела. Она зависит только от собственной частоты и от величины средней энергии, причем, если эта энергия очень велика, среднеквадратичная флуктуация обращается в нуль. Эта флуктуация точно соответствует значению, получаемому на основе гипотезы квантов, согласно которой энергия состоит из квантов величиной $h\nu$, распространяющихся независимо друг от друга; в самом деле, пренебрегая вторым слагаемым, последнее соотношение можно записать в виде

$$\sqrt{\overline{\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{Z_q}}.$$

Однако раньше мы видели, что это представление трудно привести в согласие с экспериментальными данными по теплопроводности. Из этой формулы видно также, что относительная флуктуация, соответствующая первому слагаемому, не имеет ничего общего с отдельным атомом или, по крайней мере, с размерами отдельного атома. Такая флуктуация могла бы иметь место в том случае, если бы, независимо от носителей энергии, многообразие возможных распределений энергии становилось тем меньше, чем меньше распределяемая энергия. Молекулярное движение при малой величине полной энергии должна происходит так, как будто существует лишь небольшое число степеней свободы. Неправильное в существующей квантовой теории, может быть, в том и заключается, что это ограничение возможных состояний понимается как свойство отдельной степени свободы. Но главное в квантовой теории, по-видимому, все-таки остается; когда энергия E становится сравнимой с $h\nu$, относительная флуктуация оказывается по порядку величины равной 1, т. е. флуктуация энергии становится сравнимой с самой энергией, или вся энергия начинает попеременно существовать и не существовать, так что она ведет себя как нечто не беспредельно делимое. Однако ограниченные кванты с определенной величиной энергии существовать вовсе не обязаны.

[17] Это легко получается из уравнения

$$dW = \text{const}\, e^{-\frac{E}{kT}} dE_1 dE_2 \ldots dE_{3n},$$

в котором индексы относятся к отдельным степеням свободы.

Теперь возникает вопрос: исчерпывается ли выведенным флуктуационным равенством термодинамическое содержание формулы излучения Планка, или формулы Планка для осциллятора (3)? Легко видеть, что это действительно имеет место. Ведь подставляя в выражение для $\overline{\varepsilon^2}$ наше следствие из теоремы Больцмана

$$\overline{\varepsilon^2} = kcT^2 = kT^2\frac{dE}{dT},$$

мы получаем формулу (3) интегрированием. Механика, которая давала бы наше соотношение для квадратичной флуктуации энергии идеального твердого тела, приводила бы, таким образом, с необходимостью к формуле излучения Планка.

Обратимся теперь к вопросу, в какой степени мы вынуждены приписывать особую количественную структуру (в широком смысле) также и излучению. Я изучал этот вопрос многими разными способами и всегда получал одинаковые результаты.

Рассмотрим снова тело K с теплоемкостью c, находящееся в состоянии непрерывного теплообмена с окружающей средой U, обладающейся бесконечной теплоемкостью и температурой T. Вследствие беспорядочности элементарных тепловых движений энергия тела K флуктуирует около своего среднего значения E, так что в общем случае она отклоняется от последнего на переменную величину ε. Как найдено выше на основании принципа Больцмана, средний квадрат этого отклонения задается равенством

$$\overline{\varepsilon^2} = kcT^2.$$

Предположим теперь, что теплообмен между U и K происходит исключительно благодаря тепловому излучению. Пусть поверхность тела K будет полностью отражающей, за исключением некоторой части f; эта часть является абсолютно поглощающей (черной) для интервала частот $d\nu$, а в остальном — полностью отражающей. Поверхность f непрерывно воспринимает излучение из U и излучает в U. Энергия излучения, испускаемая f в некоторый определенный момент времени, будет больше или меньше энергии, поглощаемой f, в зависимости от того, больше или меньше T температура тела K; поэтому температура K будет приближаться к значению T. Существующие согласно принципу Больцмана флуктуации температуры или энергии тела K происходят вследствие беспорядочных флуктуаций процесса излучения во времени; последние должны быть по величине такими, чтобы получались как раз упомянутые флуктуации температуры K, и, следовательно, они могут быть вычислены.

Одно важное свойство флуктуаций излучения, испускаемого и поглощаемого f, можно найти и без вычислений; а именно, то свойство, что оба

вида флуктуаций в среднем должны быть равными. В самом деле, это очевидно в частном случае, когда напротив поверхности f располагается на очень малом расстоянии точно такая же поверхность f'; ведь в этом случае испускаемое f' излучение, очевидно, флуктуирует по такому же закону, как излучение, испускаемое f, а излучение, испускаемое f', тождественно излучению, поглощаемому f. Если же среда U будет произвольной, то флуктуации энергии, поглощаемой f, не могут быть иными, чем в только что рассмотренном случае; ибо излучение, испускаемое f, флуктуирует независимо от того, как расположена среда U, и суммарный эффект этих двух видов флуктуаций (т. е. флуктуация энергии K) также не зависит от расположения U. Таким образом, наше утверждение доказано. Из совершенно аналогичного рассуждения следует также, что флуктуация излучения, пронизывающего указанным выше образом плоскость, расположенную где-нибудь в пространстве с тепловым излучением, должна быть равна флуктуации испускания излучения равновеликой граничной поверхностью абсолютно черного тела.

Если мы обозначим через s энергию излучения, испускаемого или поглощаемого в среднем за определенный промежуток времени поверхностью f при температуре T, то s будет функцией температуры, связанной с u_ν уравнением

$$s = \frac{1}{4} L u_\nu f d\nu t$$

(L — скорость света в пустоте).

Однако энергия, испускаемая или поглощаемая в произвольно выбранный промежуток времени t, будет отличаться от s на σ_e или σ_a, причем σ_e и σ_a с равной вероятностью (одинаково часто) будут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Время t мы выберем настолько большим, чтобы σ_e и σ_a были малы по сравнению с s, но все же настолько малым, чтобы отклонение τ температуры тела K от своего среднего значения изменялось за время t лишь на незначительную долю своей величины.

Пусть теперь ε будет отклонением энергии тела от ее среднего значения E в произвольный момент времени; тогда в следующий промежуток времени t величина ε будет изменяться вследствие поглощения на величину

$$s_T + \sigma_a,$$

и вследствие испускания на величину

$$-\left(s_{T+\frac{\varepsilon}{c}} + \sigma_e\right),$$

причем с достаточным приближением можно положить

$$s_{T+\frac{\varepsilon}{c}} = s_T + \frac{ds}{dT}\frac{\varepsilon}{c}.$$

Таким образом, отклонение ε энергии от среднего значения за время t будет:

$$\varepsilon - \frac{ds}{dT}\frac{\varepsilon}{c} + \sigma_a - \sigma_e.$$

Так как средний квадрат ε не должен зависеть от времени, то имеем

$$\overline{\left(\varepsilon - \frac{ds}{dT}\frac{\varepsilon}{c} + \sigma_a - \sigma_e\right)^2} = \overline{\varepsilon^2}.$$

Учитывая, что величиной

$$\left(\frac{ds}{dT}\right)^2 \frac{\varepsilon^2}{c^2}$$

можно пренебречь, поскольку она пропорциональна t^2, и далее, что

$$\overline{\varepsilon\sigma_a} = 0,$$

а также

$$\overline{\varepsilon\sigma_e} = 0$$

и

$$\overline{\sigma_a\sigma_e} = 0,$$

мы получаем

$$\overline{\sigma^2} = \frac{ds}{dT}\frac{\overline{\varepsilon^2}}{c},$$

полагая еще

$$\overline{\sigma_a^2} = \overline{\sigma_e^2} = \overline{\sigma^2}$$

(равенство этих двух величин было доказано выше).

Подставляя сюда найденное из теоремы Больцмана значение $\overline{\varepsilon^2}$, имеем

$$\overline{\sigma^2} = kT^2\frac{ds}{dT}.$$

Флуктуации теплового излучения, таким образом, оказываются независимыми от теплоемкости тела K, как и должно быть. Выражая s с помощью указанного выше соотношения через u, заменяя u по формуле излучения Планка, дифференцируя по T и, наконец, заменяя опять T величиной s, мы получаем

$$\overline{\left(\frac{\sigma}{s}\right)^2} = \frac{h\nu}{s} + \frac{c^2}{2\pi\nu^2 f\,d\nu t}.$$

Это уравнение описывает относительный средний квадрат флуктуаций энергии излучения, проходящего через f за время t в одном направлении, и притом — как мы видели выше — как в случае, когда f находится

в непосредственной близости к черной стенке, так и в случае, когда f удалена на большое расстояние от стенок, ограничивающих объем.

Здесь средний квадрат относительных флуктуаций также складывается из двух частей, что указывает на две взаимно независимые причины флуктуаций. Второе слагаемое вполне понятно; оно может быть точно вычислено из волновой теории. Соответствующие этому слагаемому флуктуации энергии излучения, пронизывающего поверхность f за время t, объясняются тем, что среди бесконечно большого числа плоских пучков лучей, на которые можно разложить пронизывающее поверхность f излучение, имеются пучки с почти одинаковыми направлениями и частотой (и поляризацией), интерферирующие между собой, так что в зависимости от фазовых углов они преимущественно взаимно усиливаются или ослабляются в рассматриваемых областях пространства и времени. Но так как эти фазовые углы разных пучков должны быть абсолютно независимы, то вероятностное рассмотрение дает для среднего квадрата этих флуктуаций точное значение. В том, что результат совпадает со вторым слагаемым, я убедился путем непосредственного вычисления. Впрочем, и без вычислений очевидно, что этот средний квадрат относительных флуктуаций, обусловленных интерференцией, не должен зависеть от амплитуды всего процесса, т. е. от s, а также, что эти флуктуации тем слабее, чем меньше длина волны (и значит, чем больше ν) и чем больше размеры пространственно-временнóй и частотной области, на которую приходится энергия s.

Однако первое слагаемое нашего выражения для среднего квадрата флуктуаций волновая оптика объяснить не может. Оно соответствует неравномерностям распределения энергии излучения, тем более значительным, чем меньше величина энергии s. К подобным флуктуациям приводит представление, что энергия излучения распределяется в виде локализованных квантов величиной $h\nu$. Однако на основе этого представления кажется совершенно невозможным объяснить явления дифракции и интерференции света. Здесь, как и при рассмотрении теплового движения в твердом теле, мы стоим перед неразрешимой загадкой. Все же мы можем, по-видимому, констатировать, что наша электродинамика согласуется с фактами не лучше, чем механика.

Этот безрадостный результат принуждает нас критически оценить основы проведенных выше рассуждений. Наиболее очевидный выход из положения дало бы предположение, что теорема Больцмана нуждается в исправлении, поскольку формула для среднего квадрата флуктуаций энергии $(\overline{\varepsilon^2})$ неправильна. Но такая модификация не помогает. Ведь для малых значений ν теория дает квадрат флуктуаций $\overline{\sigma^2}$ при заданной температуре в полном согласии с волновой теорией; это согласие исчезло бы при изменении формулы для $\overline{\varepsilon^2}$.

Затем можно было бы представить себе, что $\overline{\varepsilon^2}$ зависит от механизма теплообмена между K и окружающей средой. Если бы это было так, то представление Больцмана о сущности необратимых процессов оказалось бы принципиально неверным, так как «вероятность состояния» зависела бы от таких обстоятельств, от каких энтропия в соответствии с опытом не зависит (от способа теплообмена между K и окружающей средой).

Далее можно предположить, что теплота, воспринятая при облучении K, не точно равна энергии падающего на K излучения, так что флуктуации тепла, воспринятого K, не равны флуктуациям излучения в заданной области длин волн, падающего на поверхность f. Подобное предположение не обязательно равносильно нарушению закона сохранения энергии, так как не исключается возможность, что может происходить накопление энергии в теле. Конечно, при этом возникает задача составить представление о механизме такого накопления, аналогичная нашей задаче о картине чрезвычайной неравномерности пространственного распределения энергии. Отбрасывая гипотезу накопления, мы вынуждены были бы решиться на отказ от закона сохранения энергии в его теперешней форме, полагая, что он может соблюдаться только статистически, аналогично следствиям из второго начала термодинамики[18]. Кто же осмелится с определенностью ответить на эти вопросы? Я стремился здесь только показать, насколько фундаментальны корни тех трудностей, в которые вовлекает нас формула излучения, даже если мы будем смотреть на нее как на нечто заданное эмпирически.

§ 3. Гипотеза квантов и общий характер относящихся к ней опытов

Положительное содержание исследований предыдущего параграфа можно сформулировать следующим образом. Если тело получает или отдает тепловую энергию посредством квазипериодического механизма, то статистические свойства этого процесса оказываются такими, как если бы энергия распространялась целыми квантами величиной $h\nu$. Как бы мало

---

[18] К сказанному в тексте я добавлю еще, что формулу для среднего квадрата флуктуаций энергии можно применить также к объему с излучением, ограниченному рассеивающими, но не поглощающими свет стенками и способному обмениваться излучением в интервале частот $d\nu$ с некоторым телом. При этом, разумеется, мы опять получим для флуктуаций формулу аналогичной структуры. В этом случае я считаю гипотезу накопления немыслимой, так что здесь, по-видимому, остается только выбор между $h\nu$-структурой излучения и отказом от строгого выполнения закона сохранения энергии.

мы ни были знакомы с механизмом, посредством которого природа осуществляет это свойство явлений, во всяком случае следует ожидать, что, во-первых, при исчезновении такой энергии периодического характера возникают порции энергии в виде отдельных квантов величиной $h\nu$ и что, во-вторых, для того чтобы могла возникать энергия периодического характера вблизи частоты ν, необходимо располагать энергией в виде отдельных квантов величиной $h\nu$. В частности, излучение в интервале частот $\Delta\nu$, способное вызывать какое-нибудь действие, например, определенную химическую реакцию, при определенной плотности действующего излучения, будет вызывать такое же действие и при очень малой плотности излучения.

Эти выводы подтверждаются, по-видимому, без исключений, причем надо обратить внимание на то, что в соответствии с привычными нам теоретическими представлениями мы должны были ожидать совершенно противоположного поведения. Казалось бы, необходима определенная минимальная энергия электромагнитных колебаний, чтобы, например, вызвать фотохимический распад молекулы; при меньшей плотности излучения сотрясение молекулы, вызванное электромагнитными волнами, не смогло бы повлечь за собой ее распад. С другой стороны, по нашим представлениям непонятно, почему излучение с более высокой частотой способно производить элементарные процессы с большей энергией, чем излучение с более низкой частотой. Короче, мы не понимаем ни специфической роли частоты, ни отсутствия специфической роли у интенсивности. Кроме того, не раз уже обращалось внимание на то, что, по нашим теоретическим представлениям, непонятно, почему свет,— не говоря уже о рентгеновских лучах и γ-лучах,— какой бы малой ни была его интенсивность, способен ускорять электроны с такой силой, что они вылетают из тел с хорошо известными высокими скоростями. В частности, при фотоэлектрическом эффекте кинетическая энергия вылетающих электронов по порядку величины равна произведению $h\nu$ для действующего излучения, и даже оказывается, что при отсутствии резонансных явлений эта кинетическая энергия растет примерно пропорционально $h\nu$ и, соответственно, ν. Перед лицом этих фактов трудно не поддаться впечатлению (особенно, если вспомнить о больших флуктуациях электропроводности воздуха, облучаемого γ-излучением), что при поглощении энергия существует в виде больших квантов и что образование вторичной энергии тоже происходит совсем не равномерно в пространстве и времени. Те скачки, которые вызывают у нас такое отвращение в теории Планка, в природе, по-видимому, действительно существуют.

Трудности, мешающие созданию удовлетворительной теории этих фундаментальных явлений, выглядят в настоящее время непреодолимыми. Откуда берет электрон в куске металла, облученном рентгеновскими

лучами, большую кинетическую энергию, которую мы наблюдаем у вторичных катодных лучей? Ведь поле рентгеновских лучей действует, вероятно, на весь металл; почему же только малая часть электронов приобретает скорость этих катодных лучей; как получается, что поглощенная энергия проявляется лишь в областях чудовищно малых размеров? Чем отличаются эти области от остального металла? Напрасно задавать и эти и многие другие вопросы.

Интересным является вопрос о том, обладает ли поглощение характером беспорядочного процесса с точки зрения поглощаемого излучения. Этот вопрос равносилен вопросу, остаются ли два когерентных пучка вполне когерентными, если каждый из них ослабляется вследствие поглощения на одинаковую часть своей величины. Вероятно, каждый будет предполагать, что когерентность сохранится полностью; однако хорошо было бы знать это точно.

Другой вопрос, экспериментальный ответ на который был бы, конечно, желателен. Мы все, пожалуй, предполагаем, что высокие скорости электронов, выходящих из облучаемых ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами тел, создаются одним единственным элементарным актом. Однако у нас, собственно, нет доказательств этого. Априори можно было бы думать, что электроны приобретают эти высокие скорости позднее благодаря столкновениям с большим числом облученных молекул. Если бы это было действительно так, то, уменьшая эффективную толщину облучаемого слоя, мы смогли бы уменьшать скорости выхода. К тому же в этом случае — особенно при облучении слабыми рентгеновскими лучами — от начала облучения до образования вторичных лучей должно было бы проходить известное время, быть может, легко измеримое. Подобными экспериментами, если бы они оказались положительными, можно было бы неопровержимо доказать, что такие высокие скорости электронов не обусловлены распределением энергии излучения в виде квантов.

Наконец, было бы чрезвычайно важно проверить со всей достижимой точностью, действительно ли совсем не зависят от интенсивности возбуждающего света вторичные эффекты, возникающие при поглощении излучения. Ведь в настоящее время следует считать, что температура пучка лучей малой интенсивности и высокой частоты слабо зависит от интенсивности. Таким образом, если бы температура пучка лучей (с учетом влияния телесного угла пучка или без учета этого влияния) определяла, например, распределение скоростей электронов в фотоэлектрическом эффекте, то проявилась бы также и незначительная, но все же измеримая зависимость этого распределения скоростей от интенсивности облучающего света.

§ 4. Вращение молекул газа

Гипотеза Зоммерфельда[19]

Известны еще две интересные попытки связать постоянную Планка h с механическими свойствами элементарных образований. Во-первых, Нернст пытался приближенно определить вращательную энергию молекул газа как функцию температуры. Во-вторых, Зоммерфельд вычислил электромагнитное излучение, испускаемое при торможении электронов катодных лучей, а также при ускорении β-частиц, основываясь на гипотезе $L\tau = h$; при этом L — кинетическая энергия частицы, τ — время столкновения и h — постоянная Планка. Посмотрим, в какой мере обе эти задачи можно решить с помощью формулы излучения, без особых гипотез. Однако при этом нам придется довольствоваться грубыми приближениями.

Как и Нернст, мы предположим для упрощения, что все молекулы рассматриваемого двухатомного газа обладают определенной, для всех молекул одинаковой частотой вращения ν, так что соотношение между вращательной энергией E, частотой и температурой не будет существенно отличаться от аналогичного соотношения для линейного осциллятора. Приближенно имеем

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Обозначая через I момент инерции относительно оси, проходящей через центр тяжести молекулы перпендикулярно линии центров ее атомов, мы должны положить в соответствии с механикой

$$E = \frac{1}{2} I (2\pi\nu)^2.$$

Эти два равенства содержат искомое соотношение между E и T; надо только исключить из них ν[20]. Нернст и Линдеман [21] уже указывали на то, что большой интерес представляло бы исследование поглощения инфракрасного излучения в двухатомных газах, молекулы которых, вероятно, такие, как HCl, обладают электрическим моментом. В подобных слу-

[19] A. Sommerfeld. Sitzungsber. Königl. Bayer. Akad. Wiss., Phys. Kl., 1911.

[20] Вместо второго из этих равенств Нернст принимает соотношение $\beta\nu = a\sqrt{T}$. Однако оно может выполняться только в том случае, когда удельная теплоемкость не зависит от температуры.

[21] Nernst, Lindemann. Zs. Elektrochem., 1911, 17, 826.

чаях можно было, пользуясь законом Кирхгофа, определить из коэффициентов поглощения коэффициенты излучения для разных частот и отсюда — числа молекул с определенной скоростью вращения, т. е. статистический закон вращательного движения. Правда, частично поглощение пришлось бы приписывать относительным колебаниям двух атомов.

Обратимся теперь к гипотезе Зоммерфельда, касающейся элементарных столкновений.

Если что и остается от молекулярной механики в нетронутом виде, так это кинетическая теория одноатомных газов, поскольку здесь механизм столкновений не имеет значения. Но мы все же можем почерпнуть коекакие сведения о столкновениях из формулы излучения, применяя способ, совершенно аналогичный предложенному для осциллятора; к сожалению, и здесь нам придется пока отказаться от точной теории.

Как и в § 1, представим себе, что в некотором объеме тепловое излучение и одноатомный газ находятся в тепловом равновесии. Однако здесь возможность теплообмена между газом и излучением пусть обеспечивается тем, что отдельные молекулы газа обладают электрическим зарядом. Сталкиваясь с другими молекулами или со стенкой, эти молекулы испускают и поглощают излучение. Предполагается, что столкновения настолько редки, что каждое столкновение можно считать изолированным событием. По теории Максвелла нетрудно определить испускаемое при столкновении излучение, если задана скорость излучающего атома как функция времени.

По закону Кирхгофа

$$u_\nu = \frac{8\pi}{c}\frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu},$$

если ε_ν означает коэффициент излучения, α_ν — коэффициент поглощения среды. При фиксированном значении ν величина u_ν вплоть до некоторой температуры практически равна нулю и затем быстро растет. По формуле Вина и Планка условие того, что u_ν или ε_ν отличается от нуля, гласит

$$\frac{h\nu}{kT} < Z,$$

где Z — некоторое число порядка 1. Так как произведение kT с точностью до несущественного множителя равно средней энергии поступательного движения газовой молекулы, это условие можно записать также в виде

$$h\nu < ZE.$$

Таким образом, заряженные молекулы, если E — энергия их поступательного движения, должны сталкиваться таким образом, чтобы при этом не возникало излучение с частотами, противоречащими этому условию.

Если бы столкновения были мгновенными, то по теории Максвелла это условие нарушалось бы, так как в испускаемом при столкновении излучении должны были бы присутствовать также сколь угодно высокие частоты. Следовательно, мгновенных столкновений не может быть; столкновения должны происходить в конечное время так, чтобы частоты, бо́льшие ν, не появлялись. Легко показать, что время столкновения τ, удовлетворяющее этому условию, по порядку величины равно $1/\nu_{\text{макс}}$. Поэтому предыдущее соотношение можно также записать в виде

$$h\nu = E\tau \times \text{Число порядка единицы.}$$

Это и есть гипотеза Зоммерфельда, позволяющая правильно, по крайней мере по порядку величины, вычислять долю энергии катодных лучей, превращаемую в энергию рентгеновских лучей.

Таким образом, чтобы из формулы излучения вывести гипотезу Зоммерфельда, надо лишь предполагать, что излучение строго определяется энергией электронов. Если эти рассуждения соответствуют действительности, то заряженное элементарное образование, например, электрон, при столкновении теряет лишь очень малую долю своей кинетической энергии, если речь идет о таких скоростях электронов, которые имеются в случае фотоэлектрического эффекта (нерезонансного) или у не слишком быстрых катодных лучей. Если ускорение электронов излучением рассматривать как процесс, обратный таким явлением испускания, то приходится полагать, что подобное ускорение также должно происходить в несколько этапов. Тогда, как уже было указано выше, следовало бы ожидать, что при прочих равных условиях, например, в фотоэлектрическом эффекте, из очень тонких облучаемых эффективных слоев должны выходить электроны с меньшими скоростями, чем из более толстых слоев.

ДИСКУССИЯ

Эйнштейн. Пожалуй, мы все согласны, что так называемая квантовая теория наших дней представляет собой полезный вспомогательный инструмент, но не является теорией в обычном смысле этого слова, во всяком случае это не теория, которая в настоящее время может развиваться в связной форме. С другой стороны, выяснилось также, что классическая механика, выражаемая уравнениями Лагранжа и Гамильтона, уже не может рассматриваться как схема, пригодная для теоретического описания всех физических явлений (ср., в частности, доклад Г. А. Лоренца).

Тогда возникает вопрос: каким общим законам мы можем еще доверять в обсуждаемой нами области? Прежде всего мы все согласны, что закон сохранения энергии должен соблюдаться.

Второй принцип, в котором, по-моему, мы должны быть безусловно уверены, это принцип Больцмана, определяющий энтропию через вероятность. Слабый проблеск теоретического света, который мы увидели сегодня в вопросе о статистически равновесных состояниях в процессах осцилляторного характера, обязан этому принципу. Но по поводу содержания и области применимости этого принципа существуют еще самые различные точки зрения. Поэтому сначала я кратко изложу свое мнение.

Если изолированная физическая система обладает заданной энергией, то эта система может еще находиться в самых различных состояниях, характеризуемых некоторым числом принципиально наблюдаемых величин (например, объемом, концентрациями, энергиями частей системы и т. д.). Обозначим все эти состояния, совместимые с заданным значением энергии системы, через Z_1, Z_2,..., Z_l. Если мы переведем систему в одно из этих состояний (Z_a), то согласно термодинамике система, проходя последовательно через определенные состояния Z_b, Z_c, должна стремиться к конечному состоянию Z_g, состоянию термодинамического равновесия, в котором она пребывает длительное время. Однако из статистической теории, с одной стороны, и из опытов по броуновскому движению—с другой, мы знаем, что это представление есть только более или менее грубое, приближенное описание *среднего* поведения системы. В действительности необратимый характер, придаваемый явлениям этим описанием, является лишь кажущимся; «застывания» системы в состоянии термодинамического равновесия также не происходит. Напротив, с течением времени в вечном чередовании система все снова и снова проходит через все без исключения состояния Z_1,..., Z_l.

Кажущуюся однозначную последовательность состояний от некоторого состояния Z_a и заключительное кажущееся застывание в состоянии термодинамического равновесия Z_g Больцман объясняет тем, что в подавляющем большинстве случаев за состоянием Z_a следует более вероятное состояние Z_b. Из всех состояний Z_b, $Z_{b'}$, $Z_{b''}$, в которые может перейти Z_a за очень короткое время τ, состояние Z_b будет наступать практически всегда, потому что по сравнению с состоянием Z_a и всеми прочими состояними $Z_{b'}$, $Z_{b''}$ и т. д. оно обладает чудовищно большой вероятностью. Значит, кажущаяся однозначная последовательность состояний в действительности заключается в том, что последовательно наступают все более вероятные состояния.

Однако такое рассуждение приобретет какую-нибудь убедительность только после того, как мы выясним, что следует понимать под «вероятностью» состояния. Если система, предоставленная самой себе, проходит в бесконечной последовательности через состояния Z_1,..., Z_l (в разном порядке), то каждое состояние будет встречаться во времени с определенной частотой.

Пусть существует часть τ_1 очень продолжительного времени T, в течение которой система находится в состоянии Z_1; если дробь τ_1/T для больших T стремится к определенному пределу, то мы будем называть этот предел вероятностью W_1 первого состояния и т. д. Таким образом, вероятность W состояния понимается как временнáя частота его появления в системе, предоставленной самой себе в течение бесконечно долгого времени. При таком понимании примечательно, что в преобладающем большинстве случаев, когда исходным является некоторое определенное состояние, существует следующее состояние, занимаемое системой,— если она предоставлена самой себе бесконечно долгое время — чаще, чем другие состояния. Напротив, если мы откажемся от такого физического определения W, то утверждение, что в подавляющем большинстве случаев система будет переходить из данного состояния в более вероятное состояние, является бессодержательным или — если W приравнивается какому-либо произвольно выбранному математическому выражению — оказывается произвольным.

Если W определяется указанным способом, то уже из самого определения вытекает, что система, предоставленная самой себе (изолированная) в любом состоянии, в большинстве случаев должна переходить последовательно во все более вероятные состояния, и отсюда следует, что вероятность W и энтропия S связаны соотношением Больцмана

$$S = k \ln W + \text{const}.$$

Отсюда следует, что вероятность W — насколько вообще обеспечивается характер одностороннего протекания процессов — со временем должна всегда возрастать и что не может быть не зависимой от S функции, обладающей этим же свойством. То, что взаимосвязь между S и W должна быть именно такой, как в соотношении Больцмана, следует из условий:

$$S_{\text{полн}} = \sum S, \; W_{\text{полн}} = \prod (W),$$

справедливых для энтропии и вероятности состояний систем, образованных из нескольких подсистем.

Если определить W указанным образом как временнýю частоту, то соотношение Больцмана превращается в прямое физическое высказывание. Оно является соотношением между принципиально наблюдаемыми величинами, т. е. оно не может быть или правильным, или неправильным. Обычно соотношение Больцмана применяют так: исходя из некоторой конкретной элементарной теории (например, молекулярной механики), определяют теоретическим путем вероятность состояния и из нее с помощью соотношения Больцмана находят энтропию, чтобы, наконец, определить термодинамические свойства системы. Однако можно поступать и наоборот: из эмпирически известных термодинамических свойств системы

находить значения энтропии отдельных состояний и по ним с помощью соотношения Больцмана вычислять их вероятность.

Для разъяснения этого способа применения принципа Больцмана может служить следующий пример. Пусть в цилиндрическом сосуде находится жидкость, а в жидкость помещена частица, вес которой больше веса вытесненной ею жидкости на P. Согласно законам термодинамики, частица должна погрузиться на дно и остаться там. В соответствии с представлениями кинетической теории теплоты, частица будет беспрестанно менять свою высоту над дном, никогда не приходя в состояние покоя. Чтобы поднять частицу на высоту z над дном, надо совершить работу Pz. Для того чтобы энергия системы при этом не изменялась, необходимо отнять от системы эквивалентное этой работе количество тепла, так что энтропия системы в зависимости от высоты z положения частицы выразится формулой

$$S = \text{const} - \frac{Pz}{T}.$$

Отсюда по соотношению Больцмана вычисляем вероятность того, что частица в любой заданный момент времени находится на высоте

$$W = Ce^{-\frac{Pz}{kT}}.$$

Это и есть закон, действительно найденный Перреном на основе своих наблюдений. Ясно, что это соотношение будет выражать установленное Перреном положение вещей только в том случае, если вероятность W определяется указанным выше образом.

Приведенный простой пример служит также прекрасной иллюстрацией понимания необратимых процессов Больцманом. В самом деле, если вес P не слишком мал, то для достаточно больших z показатель Pz/kT вследствие малости постоянной k $(= R/N)$ будет иметь заметную величину; тогда W будет иметь малое значение и с ростом z будет очень быстро убывать. Если мы переместим частицу вверх на некоторую высоту над дном сосуда и затем предоставим ее самой себе, то в подавляющем большинстве случаев она будет падать в почти перпендикулярном направлении и с почти постоянной скоростью на дно (необратимый процесс в смысле термодинамики). С другой стороны, несмотря на это, мы знаем, что частица, хотя и очень редко, может сама подниматься на любую высоту над дном сосуда.

Лоренц. Эйнштейн говорит о вероятности определенной высоты частицы z. Но для большей строгости мы должны выразить вероятность того, что частица находится между z и $z + dz$, в виде $W\,dz$. И это различие немаловажно, так как оно влечет за собой одну трудность. Вместо z в качестве координаты с таким основанием можно взять какую-нибудь функцию этой переменной, например $z' = z^2$. Тогда придется ввести вероят-

ность W', определенную следующим образом:

$$W'dz' = Wdz,$$

или

$$W' = \frac{W}{2z}.$$

Это привело бы к значению энтропии $S' = k \ln W'$, отличающемуся от $S = k \ln W$ на *переменную* величину $k \ln 2z$. Но это же недопустимо.

Эйнштейн. Действительно, строго можно говорить не о вероятности того, что частица (или ее центр тяжести) находится на высоте z, но только о вероятности того, что она находится в интервале высот между z и $z + dz$.

Однако это обстоятельство вовсе не означает, что соотношение Больцмана $S = k \ln W$ не может иметь точного смысла. Ведь легко видеть, что замечание, сделанное Лоренцом по поводу вероятности, относится также и к энтропии. В самом деле, строго можно говорить не об энтропии какого-то определенного *состояния*, но лишь об энтропии интервала состояний.

Для того чтобы показать это на очень простом примере, представим себе цилиндрический сосуд, наполненный, как и прежде, жидкостью; пусть в нем взвешена частица, переменную высоту которой над дном мы снова будем обозначать через z. Для упрощения я буду предполагать, что вес частицы точно компенсируется выталкивающей силой. Мы спрашиваем теперь: какова энтропия состояния, характеризуемого тем, что центр тяжести частицы находится на некоторой определенной высоте z? Чтобы найти энтропию этого состояния, надо реализовать его обратимым способом, что возможно следующим образом. Представим себе два сита, не пропускающих частицу; пусть одно из них находится первоначально на высоте $z = 0$, другое — на высоте $z = l$. Начнем передвигать эти два сита с двух сторон бесконечно медленно к высоте $z = z_0$. Когда этот процесс окончится, частица будет на высоте $z = z_0$. При этом процессе мы должны совершить механическую работу, чтобы преодолеть осмотическое давление частицы. Если мы сблизим эти сита до расстояния δ, то эта работа будет равна $+\frac{RT}{N} \ln \frac{l}{\delta}$. Чтобы удержать частицу на высоте $z = z_0$, мы должны приписать S нулевое значение и, значит, совершить логарифмически бесконечно большую работу. Легко также видеть, что энтропия имеет значение

$$-\frac{\text{Работа}}{T},$$

так что следует положить

$$S = \text{const} + \frac{R}{N} \ln \delta.$$

Таким образом, с исчезновением δ энтропия S также становится бесконечной. Интервалу dz, следовательно, соответствует энтропия

$$S = \text{const} + \frac{R}{N} \ln dz.$$

С другой стороны, вероятность W для интервала dz равна

$$W = \text{const}\, dz.$$

Таким образом, в действительности независимо от выбора интервала dz, соотношение Больцмана здесь выполняется:

$$S = \frac{R}{N} \ln W + \text{const}.$$

С большой вероятностью можно заключить, что соотношение Больцмана выполняется точно, если S и W относятся к одной и той же области состояний.

Пуанкаре. При определении вероятности выбор дифференциала как множителя не произволен; необходимо брать элемент фазового объема.

Лоренц. Эйнштейн не следует методу Гиббса; он говорит просто о вероятности определенного значения координаты z.

Эйнштейн. Для этой точки зрения характерно, что используется (временнàя) вероятность состояния, определенного чисто феноменологически. Благодаря этому достигается то преимущество, что в основу рассмотрения не требуется класть никакой определенной элементарной теории (например, статистической механики).

Пуанкаре. В каждой теории, вводимой взамен обычной механики, вместо элемента фазового объема в качестве дифференциала надо применять и н в а р и а н т н ы й элемент.

Вин. По-моему, соотношение между энтропией и вероятностью можно составить, только обращаясь к излучающим атомам.

Эйнштейн. Рассмотрение, аналогичное только что указанному для случая взвешенной частицы, можно провести также для излучения, заключенного в полости. Представим себе ящик с идеально отражающими или абсолютно белыми с внутренней стороны стенками и общим объемом V, в котором заключено излучение с энергией E и частотой, близкой к ν. Разделим внутреннее пространство ящика на две части объемом V_1 и V_2 также отражающей или белой перегородкой с отверстием в ней. Обычно излучение будет распределяться по объему V_1 и V_2 так, чтобы энергии излучения E_1 и E_2 в этих объемах были пропорциональны этим объемам. Однако вследствие нерегулярности процесса излучения возможны будут также и все остальные распределения, совместимые с данным значением полной энергии E. Каждому из распределений (E_1, E_2) будет соответствовать вероятность W. Каждому из распределений будет также соответствовать определенное значение энтропии S. Значения W и S должны удовлетворять соотношению Больцмана. Так как энтропию каждого такого распределения можно определить из закона излучения, то с помощью соотношения Больцмана можно найти и статистическую вероятность W для каждого состояния. Если излучение имеет настолько слабую интенсивность, что оно подчиняется

закону излучения Вина, то оказывается, что статистический закон распределения имеет такую структуру, как будто излучение состоит из точечных образований, каждое из которых обладает энергией $h\nu$. В частности, для вероятности того, что вся энергия E локализована в (частичном) объеме V_1, получается выражение

$$W = \left(\frac{V_1}{V}\right)^{\frac{E}{h\nu}}.$$

Этот результат весьма интересен, так как его невозможно согласовать с волновой теорией излучения. Это видно и без вычислений из следующих соображений подобия.

Пусть для определённого значения полной энергии E_0 задано распределение излучения. Если теперь я умножу все компоненты электрического и магнитного полей на постоянный коэффициент α, то возникает новое векторное поле, соответствующее уравнениям Максвелла, обладающее тем же интервалом частот, что и первоначальное, и такое же неупорядоченное, как и исходное. В этом последнем поле все плотности энергии точно в α^2 раз больше, чем в первоначальном. Отсюда сразу следует, что распределение энергии $\alpha^2 E_1$, $\alpha^2 E_2$ столь же вероятно, т. е. встречается столь же часто, как в первоначальном поле излучения распределение энергии E_1, E_2. Отсюда получается, что согласно волновой теории в ее современной форме частота появления (вероятность) определенного отношения E_1/E_2 не должна зависеть от полной энергии E. Но это противоречит выражению для W, найденному нами из энтропии излучения с помощью соотношения Больцмана.

Гипотеза квантов — это вре́менная попытка интерпретировать выражение для статистической вероятности W излучения. Представляя себе излучение составленным из малых порций энергии $h\nu$, мы даем тем самым наглядную интерпретацию вероятностного закона для излучения малой интенсивности. Я подчеркиваю временный характер этого вспомогательного представления, которое, по-видимому, несовместимо с экспериментально проверенными следствиями волновой теории. Но так как из приведенных соображений вытекает, на мой взгляд, что локализация энергии в поле излучения, которая получается из нашей теперешней теории электромагнетизма, в случае разреженного излучения не соответствует действительности, мы наряду с необходимой нам электродинамикой Максвелла должны допускать в какой-нибудь форме и гипотезу квантов.

Планк. Я также считаю, что во всех случаях выполняется соотношение

$$S = k \ln W + \text{const},$$

как общее выражение того принципа, что второе начало термодинамики в своей основе имеет вероятностный характер. Поэтому энтропия некото-

рого состояния всегда также дает немедленно и его вероятность. Но, с другой стороны, я не думаю, что существует совершенно общее, применимое также вне классической динамики определение вероятности, позволяющее вычислить вероятность совершенно произвольного состояния, основываясь только на временны́х (или пространственных) флуктуациях состояния и не принимая во внимание независимые друг от друга элементарные области равной вероятности. В частности, с точки зрения гипотезы квантов, существуют, по-видимому, состояния, характер которых слишком сложен, чтобы гарантировать простую связь вероятности с флуктуациями, к которой ведет рассмотрение элементарных областей.

Что касается, в частности, теплового излучения в пустоте, то, по моему мнению, его энтропию (и соответственно вероятность) вообще нельзя выводить только из флуктуаций энергии свободного излучения, а следует учитывать или само излучающее вещество, или поглощение излучения (ср. мой доклад, стр. 84). Иначе за сложными событиями невозможно распознать обусловливающие их равновероятные элементарные события.

Лоренц. Мне все-таки кажется, что следовало бы всегда говорить о вероятности того, что энергия одной из половин рассмотренного объема попадает в интервал от ξ до $\xi + d\xi$. Такую вероятность можно было бы измерять интервалом времени, в течение которого это распределение энергии действительно существует. Если теперь предположить, с одной стороны, что определенному распределению энергии, отклоняющемуся от равномерного распределения, соответствует определенная вероятность, и если, с другой стороны, исходить из того, что тем самым обусловливается вполне определенное значение энтропии, то я не вижу, почему нельзя применять теорему Больцмана.

Ланжевен. Если для излучения можно определить как вероятность, так и энтропию, то, по-видимому, будет трудно избежать указанного общего соотношения Больцмана для этих двух величин. Когда мы рассматриваем систему, состоящую из материи и эфира, то вероятность какой-либо конфигурации равна произведению вероятностей состояния материи и эфира, взятых по отдельности; общая энтропия равна сумме частных энтропий, и поэтому по соображениям, приведенным Планком в его докладе, должна существовать пропорциональность между энтропией и логарифмом вероятности; множителем пропорциональности как для эфира, так и для материи будет постоянная Больцмана.

Пуанкаре. Как раз на этом основано как понятие вероятности, так и понятие энтропии.

Лоренц. Первый член в формуле Эйнштейна $h\nu/E$, по-видимому, действительно абсолютно несовместим с уравнениями Максвелла и господствующими представлениями об электромагнитных явлениях. Это ясно как из аргументации Эйнштейна, так и из следующих соображений. Пусть

P означает диск, находящийся в объеме, заполненном черным излучением. Рассмотрим теперь энтропию излучения, исходящего из диска в определенном направлении и содержащегося в некоторый момент времени t в некотором ограниченном объеме v. Эта энергия черпается из энергий E_1 и E_2, которые имелись в предыдущий момент времени t' в двух объемах v_1 и v_2, равных по отдельности v и расположенных по обе стороны диска: один на той же стороне, что и v, другой — на противоположной. Обозначая общее среднее значение E, E_1 и E_2 через E_0, отклонения от этого среднего значения через α, α_1, α_2 и пренебрегая флуктуациями, возникающими в объеме v вследствие интерференции отраженных и проходящих лучей, получаем $\overline{\alpha_1^2} = \overline{\alpha_2^2}$; для $\overline{\alpha^2}$ мы должны найти то же значение.

Между тем выполняются соотношения (r означает коэффициент отражения):

$$E = rE_1 + (1 - r) E_2,$$

$$\alpha = r\alpha_1 + (1 - r)\alpha_2,$$

$$\overline{\alpha^2} = [r^2 + (1 - r)^2]\, \overline{\alpha_1^2},$$

причем последнее значение меньше $\overline{\alpha_1^2}$. Этот результат получается потому, что мы молчаливо предполагали, что при определенной частоте и определенном угле падения всегда отражается одна и та же доля излучения.

Нернст. Нельзя ли объяснить температурные флуктуации тем, что при очень низких температурах отсутствует электрическое сопротивление?

Вин. Трудности с флуктуациями, пожалуй, можно устранить, предполагая, что в атомах происходит накопление энергии, непосредственно не ведущее к повышению температуры. Такие явления могли бы происходить в процессе теплопроводности.

Эйнштейн. Прежде всего, эта гипотеза ничего не дает для объяснения вытекающего из принципа Больцмана закона распределения излучения между двумя сообщающимися объемами. Далее очевидно, что она абсолютно неприменима к идеальным одноатомным газам; а ведь тело, обозначенное K, может состоять из таковых, причем суть последних рассуждений от этого не изменится.

Ланжевен. Я, так же как и Планк, полагаю, что условия не тождественны, когда тело в полости один раз находится очень близко к стенке или когда в другой раз оно удалено от стенки. В последнем случае флуктуации излучения и поглощения на поверхности стенок и малого тела независимы друг от друга; поэтому вероятность обоих событий равна произведению отдельных вероятностей. Если же поверхности располагаются очень близко одна от другой, то находящаяся между ними среда не может воспринимать энергию, и статистическое рассмотрение уже нельзя проводить обычным образом.

Камерлинг-Оннес. Эйнштейн, основываясь на представлениях Нернста, но другим способом, нашел, что ожидаемое при 0° С отклонение молекулярной теплоемкости водорода при постоянном давлении от теплоемкости двухатомного газа составит 4%. Я хочу вернуться к замечанию об удельной теплоемкости водорода, сделанному в докладе Нернста. Упомянутое там вычисление дает, что при 14° К водород должен обнаруживать заметное отклонение от значения для одноатомного газа, и это побудило меня и Кеезома начать экспериментальную проверку. Здесь следует заметить, что эта проверка кажется перспективной, так как даже при 0° С согласно вычислениям следует ожидать отклонений, уже обнаруженных в упомянутых Нернстом экспериментальных результатах Пира. Согласно более точному, но проведенному еще способом Нернста вычислению, отклонения составили бы около 3% молекулярной теплоемкости при постоянном объеме. Результат Пира дает примерно 4%.

Лоренц. Быть может, интересно рассказать, какой результат получается, если применить представление об элементах энергии к твердому шару, способному вращаться вокруг своего диаметра.

Если ν означает число оборотов в секунду, то энергия равна $q\nu^2$, где q — постоянная. Гипотеза, согласно которой эта энергия должна быть кратной величине $h\nu$, ведет к следующим формулам

$$q\nu^2 = nh\nu, \quad \nu = n\frac{h}{q}, \quad q\nu^2 = n^2\frac{h^2}{q},$$

где n означает целое число.

Поэтому шар мог бы вращаться только с определенными скоростями, образующими арифметическую прогрессию, а возможные значения энергии относились бы друг к другу как квадраты целых чисел.

Впрочем, этому замечанию нельзя придавать большого значения. При применении гипотезы элементов энергии можно ограничиться системами, в которых определенная, обусловленная характером соответствующего процесса частота задана заранее.

Пуанкаре. Нернст приводит формулу, в которой частота пропорциональна $\sqrt{T}$.

Эйнштейн. Однако эта формула противоречит конечному результату, к которому пришел сам Нернст, и потому должна быть изменена.

Пуанкаре. При заданной температуре ν будет распределяться по определенному закону; какой результат для удельной теплоемкости мы получили бы, если бы учитывали все значения ν в соответствии с их относительной частотой появления?

Газенёрль. В осцилляторной модели Нернста, в которой легкий атом вращается вокруг более тяжелого атома на постоянном расстоянии (Zs. Elektrochem, 1911, 17, 825), не существует какой-либо определенной соб-

ственной частоты колебания; если же вычислить энергию последнего в предположении, что в фазовом пространстве имеются определенные элементарные области, то мы получим выражение вида

$$\frac{c}{e^{\frac{c'}{T}}-1},$$

где c и c' зависят только от момента инерции, а частота ν не встречается.

Примечание Газенёрля. Эту формулу нетрудно вывести. Вся энергия является кинетической и имеет значение

$$E = C_1(\dot{\vartheta}^2 + \sin^2\vartheta\dot{\varphi}^2) = C\left(p_1^2 + \frac{1}{\sin^2\vartheta}p_2^2\right)$$

(ϑ и φ означают сферические координаты; $p_1 = \frac{\partial E}{\partial\dot{\vartheta}}$, $p_2 = \frac{\partial E}{\partial\dot{\varphi}}$; C_1 и C_2 — постоянные). Используя формулы статистической механики в форме Гиббса, находим

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \int_0^\pi d\vartheta\int_0^{2\pi}d\varphi\iint_{-\infty}^{+\infty}dp_1dp_2e^{-\frac{C}{\Theta}\left(p_1^2+\frac{1}{\sin^2\vartheta}p_2^2\right)} = \frac{4\pi^2}{C}\Theta,$$

откуда следует

$$\overline{E} = -\Theta^2\frac{d}{d\Theta}\left(\frac{\Psi}{\Theta}\right) = \Theta.$$

Введем теперь фазовый объем

$$V = \int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^\pi d\vartheta\iint dp_1\,dp_2,$$

причем интегрирование по p_1 и p_2 следует производить в пределах от 0 до значений, определяемых уравнением

$$C\left(p_1^2+\frac{1}{\sin^2\vartheta}p_2^2\right) = E.$$

Простое вычисление дает

$$V = \frac{4\pi^2}{C}E, \qquad E = \frac{C}{4\pi^2}V,$$

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \int_0^\infty e^{-\frac{1}{\Theta}\frac{C}{4\pi^2}V}dV = \frac{4\pi^2}{C}\Theta.$$

По квантовой теории вместо интеграла надо писать сумму

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \sum_{x=0}^{x=\infty}he^{-\frac{1}{\Theta}\frac{C}{4\pi^2}xh} = \frac{h}{1-e^{-\frac{1}{\Theta}\frac{Ch}{4\pi^2}}}.$$

Это дает

$$\overline{E} = -\Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\left(\frac{\Psi}{\Theta}\right) = \frac{Ch}{4\pi^2} \frac{1}{e^{\frac{1}{\Theta}\frac{Ch}{4\pi^2}} - 1}.$$

Величина h здесь не совпадает с постоянной Планка; она имеет здесь размерность квадрата действия.

Чтобы установить, можно ли этот результат согласовать с формулой излучения Планка, необходимо исследовать также связь между энергией резонатора и энергией излучения, в данном случае, вероятно, не такую простую, как для резонатора Планка. Вычисление такой связи, по-видимому, осложняется серьезными математическими трудностями.

Ланжевен. Как показывает рассмотрение элементов фазового объема Планком на основе его гипотезы, введение элементов энергии представляется оправданным только тогда, когда система обладает определенной частотой, независимой от запасенной энергии. В случае вращения ситуация совсем другая: здесь период зависит только от кинетической энергии; потенциальной энергии вообще нет. Поэтому применение гипотезы квантов энергии к вращению мне кажется произвольным.

Линдеман. Предположение, что двухатомная молекула, вращающаяся с частотой ν, может воспринимать только кванты величиной $h\nu$, пожалуй, недопустимо. Если бы это действительно было так, то молекула газа, нагреваемая от абсолютного нуля благодаря первому столкновению, которое она испытывает, получила бы частоту ν_1. Так как затем она могла бы принимать только целочисленные кратные величине $h\nu_1$ энергии, то ее частота после второго столкновения была бы $\nu_1\sqrt{1+n_1}$, после третьего — $\nu_1\sqrt{1+n_1}\sqrt{1+n_2}$ и т. д.

То, что данная молекула будет взаимодействовать с другой молекулой с точно таким же по величине, но противоположно направленным моментом вращения, крайне маловероятно. Значит, в конце концов, скорости вращения станут такими большими, что молекулы не смогут ими обмениваться, т. е. атомная теплоемкость была бы равна $(^3/_2)\ R$.

Введение квантов отнюдь не произвольно, но безусловно необходимо, и, пожалуй, следует придерживаться формулы

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = (2\pi\nu)^2 I$$

или какой-нибудь аналогичной, так как иначе мы вступаем в конфликт с законами излучения; однако эту формулу едва ли можно вывести с обычными представлениями квантовой теории.

Лоренц. Я вспоминаю беседу, которую я недавно имел с Эйнштейном. Мы говорили о простом маятнике, который можно укорачивать, сжимая нить двумя пальцами и передвигая их вдоль нее. Если вначале маятник имел элемент энергии, точно соответствующий его периоду колебаний, то к концу опыта его энергия, очевидно, будет меньше, чем элементы энергии, соответствующие его новой частоте.

Эйнштейн. Когда длина маятника изменяется бесконечно медленно и непрерывно, энергия колебаний остается равной $h\nu$, если вначале она была равна $h\nu$; энергия колебаний изменяется пропорционально ν. То же самое относится к незатухающему электрическому колебательному контуру и к свободному излучению.

Лоренц. Этот в высшей степени странный результат устраняет упомянутую трудность. Вообще гипотеза квантов энергии во всех случаях, когда частоту можно менять произвольно, ведет к интересным проблемам.

Варбург. Можно увеличить частоту колеблющегося маятника на нити, не затрачивая работы, заставляя, как в опыте Галилея, скользить точку крепления нити вниз по твердому стержню, когда маятник проходит положение равновесия, и закрепляя эту точку, когда маятник поднимается.

Этот доклад на Сольвеевском конгрессе содержит первое подробное изложение теории теплоемкости. Дискуссия, состоявшаяся после доклада, сыграла большую роль в установлении современных представлений о квантах и термодинамической вероятности. Кроме того в этом докладе было впервые указано на необходимость существования верхней границы в спектре тормозного излучения (§ 4).

34

НЕКОТОРЫЕ АРГУМЕНТЫ В ПОЛЬЗУ ГИПОТЕЗЫ О МОЛЕКУЛЯРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ПРИ АБСОЛЮТНОМ НУЛЕ*

(Совместно с О. Штерном)

Выражение для энергии резонатора согласно первой формуле Планка имеет вид

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{1}$$

а согласно второй —

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2}. \tag{2}$$

Отсюда получаем предельные значения энергии при высоких температурах (если отбросить в разложении $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ в ряд квадратичные члены)

$$\lim_{T=\infty} E = kT - \frac{h\nu}{2}$$

и

$$\lim_{T=\infty} E = kT$$

по формулам (1) и (2) соответственно.

Энергия как функция температуры, представленная на рис. 1, в соответствии с формулой (1), начинается, следовательно, с нуля при $T = 0$, как это требует классическая теория, а при высоких температурах всегда остается меньше классического значения на $h\nu/2$. Согласно формуле (2),

* *Einige Argumente für die Annahme einer molekularen Agitation beim absoluten Nullpunkt.* (Mit O. Stern). Ann. Phys., 1913, **40**, 551—560.

резонатор имеет при абсолютном нуле энергию $h\nu/2$, вопреки классической теории, но при высоких температурах его энергия асимптотически стремится к классическому значению. Напротив, производная энергии по температуре, т. е. удельная теплоемкость, в обоих случаях одна и та же.

Таким образом, для резонатора с постоянной частотой ν эти две формулы равносильны, тогда как теория таких резонаторов, которые имеют разные значения ν для разных состояний, существенно меняется, если предположить, что существует нулевая энергия (энергия при абсолютном нуле). Идеальным был бы случай системы, состоящей из монохроматических резонаторов, значения ν которых могут меняться произвольно и независимо от температуры. Зависимость энергии от частоты при постоянной температуре была бы связана с существованием нулевой энергии. К сожалению, экспериментов с подобными системами не проводилось. Впрочем, одна такая система нам, пожалуй, известна — это вращающиеся молекулы газа, тепловое движение которых проявляет далеко идущую аналогию[1] с тепловым движением монохроматического резонатора, причем средняя частота их зависит от температуры. Таким образом, на этих системах и следует в первую очередь проверять предположение о нулевой энергии. Ниже мы сначала рассмотрим, в какой степени можно делать вывод о теоретических свойствах такой системы, исходя из формулы Планка.

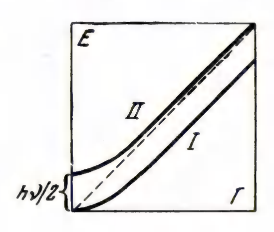


Рис. 1.

Удельная теплоемкость водорода при низких температурах

Речь идет о том, как зависит от температуры энергия вращения двухатомной молекулы. Аналогично теории удельной теплоемкости твердых веществ мы вправе сделать предположение, что средняя кинетическая энергия вращения не зависит от того, обладает молекула электрическим моментом в направлении своей оси симметрии или нет. В случае, если молекула имеет такой момент, он не может нарушать термодинамическое равновесие между газом и излучением. Отсюда можно заключить, что под влиянием одного излучения молекула должна приобрести такую же кинетическую энергию вращения, которую она получила бы в результате столкновений с другими молекулами.

[1] На это впервые обратил внимание Нернст. Ср. W. N e r n s t. Zs. Elektrochem., 1911, 17, 270 и 825.

Следовательно, вопрос состоит в том, при каком среднем значении вращательной энергии инертный жесткий диполь, обладающий инертной массой, будет находиться в равновесии с излучением заданной температуры. Какими бы ни были законы излучения, мы должны, вероятно, полагать, что вращающийся диполь излучает в единицу времени в два раза больше энергии, чем одномерный резонатор, у которого амплитуда электрического и механического моментов равна амплитуде электрического и механического моментов диполя. Аналогичное предположение мы сделаем также о среднем значении поглощаемой энергии. Если мы примем еще упрощающее приближенное допущение, что при данной температуре все диполи нашего газа вращаются одинаково быстро, то придем к заключению, что в равновесии кинетическая энергия диполя должна быть вдвое больше кинетической энергии одномерного резонатора с одинаковой частотой. При сделанных предположениях формулы (1) или (2) можно применять непосредственно для вычисления кинетической энергии вращающейся молекулы газа с двумя степенями свободы, причем при каждой температуре E и ν связаны соотношением

$$E = \frac{J}{2}(2\pi\nu)^2$$

(J — момент инерции молекулы).

Таким образом, для энергии вращения на одну грамм-молекулу получаем

$$E = N_0 \frac{J}{2}(2\pi\nu)^2 = N_0 \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{3}$$

и

$$E = N_0 \frac{J}{2}(2\pi\nu)^2 = N_0 \left(\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2} \right). \tag{4}$$

Так как ν и T связаны трансцендентным уравнением, производную dE/dT нельзя выразить в виде явной функции T; однако, полагая для краткости $2\pi^2 J = p$, мы получаем для вращательной удельной теплоемкости формулу

$$c_r = \frac{dE}{dT} = \frac{dE}{d\nu}\frac{d\nu}{dT} = N_0 2p\nu \frac{\nu}{T\left(1 + \frac{kT}{p\nu^2 + h\nu}\right)} \tag{5}$$

или

$$c_r = \frac{dE}{dT} = \frac{dE}{d\nu}\frac{d\nu}{dT} = N_0 2p\nu \frac{\nu}{T\left(1 + \frac{kT}{p\nu^2 - \frac{h^2}{4p}}\right)}, \tag{6}$$

причем ν и T связаны уравнением

$$T = \frac{h}{k} \frac{\nu}{\ln\left(\frac{h}{p\nu} + 1\right)} \tag{5a}$$

или

$$T = \frac{h}{k} \frac{\nu}{\ln\left(\frac{h}{p\nu - \frac{h}{2}} + 1\right)}. \tag{6a}$$

На рис. 2 кривая I изображает удельную теплоемкость, вычисленную по формулам (6) и (6a), причем значение p равно $2{,}90 \cdot 10^{-40}$.[2] Кривая II

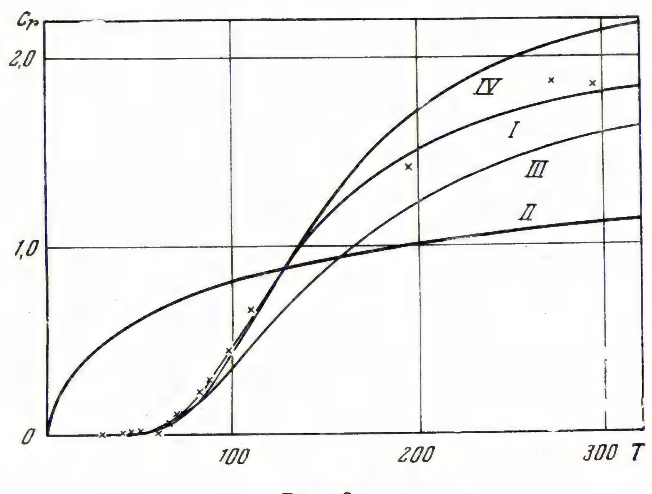


Рис. 2.

вычислена по формулам (5) и (5a) при $p = 2 \cdot 10^{-40}$. Крестики отвечают значениям, полученным Эйкеном[3]. Нетрудно видеть, что ход кривой II резко противоречит опыту, тогда как кривая I, основанная на предположении о нулевой энергии, превосходно воспроизводит результаты опыта. Чтобы установить, какое значение принимает ν по формуле (4) в пределе

[2] Вычисляя соответствующий этому моменту инерции диаметр молекулы, получаем $9 \cdot 10^{-9}$ — примерно половину значения, определяемого из теории газов.

[3] Eucken. Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1912, 141.

$T = 0$, напишем (4) в следующем виде

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{h}{p\nu - \frac{h}{2}} - 1 = \frac{p\nu + \frac{h}{2}}{p\nu - \frac{h}{2}}.$$

Теперь видно, что при $T = 0$ ν не может быть нулем, так как тогда правая часть стремилась бы к -1, а в левой части стоит степень e. Значит, в пределе $T = 0$ частота ν должна оставаться конечной и, так как и правая, и левая части должны стремиться к бесконечности, должно выполняться равенство $p\nu_0 - h/2 = 0$, причем ν_0 означает предельное значение ν при $T = 0$. Таким образом, $\nu_0 = h/2p$. В рассматриваемом случае получается $\nu_0 = 11{,}3 \cdot 10^{12}$. Величина ν с ростом температуры меняется сначала очень медленно; так, при 102°K $\nu = 11{,}4 \cdot 10^{12}$, при 189°K $\nu = 12{,}3 \cdot 10^{12}$, при 323°K $\nu = 14{,}3 \cdot 10^{12}$. Этим объясняется тот факт, что Эйкен сумел сравнительно хорошо описать свои измерения простой формулой Эйнштейна с не зависящим от температуры значением ν (кривая *III*, рис. 2). Однако очевидно, что и эта формула при более высоких температурах оказывается несостоятельной, не говоря уже о том, что без предположения о нулевой энергии постоянство ν совершенно необъяснимо. Таким образом, ясно, что удельная теплоемкость водорода говорит в пользу существования нулевой энергии, и остается только проверить, насколько достоверным оказывается ее частное значение $h\nu/2$. Поскольку же в дальнейшем исследовании закона излучения предполагается, что нулевая энергия равна $h\nu$, мы вычислим удельную теплоемкость водорода также и для этого предположения ($p = 5{,}60 \cdot 10^{-40}$, кривая *IV*, рис. 2). Очевидно, что эта кривая при высоких температурах идет слишком круто и высоко. С другой стороны, следует заметить, что при учете распределения молекул по скоростям кривая должна во всяком случае стать более пологой. Поэтому можно, хотя и не с полной достоверностью, исключить значение $h\nu$ для нулевой энергии, как маловероятное [4].

---

[4] По теореме Нернста, приравнивая нулю энтропию вращающейся молекулы при $T = 0$, подобно энтропии твердых тел, мы получаем для энтропии на грамм-молекулу, обусловленной вращением двухатомной молекулы, значение

$$S_r = \int_0^T \frac{c_r}{T}\, dT = \int_{\nu_0}^{\nu} \ln \frac{\nu + \nu_0}{\nu - \nu_0}\, d\nu = \frac{2p\nu^2}{T} + k \ln \left[\left(\frac{p\nu}{h} \right)^2 - 1 \right].$$

Для высоких температур имеем

$$S_r = R \ln T + 2R + R \ln \frac{2\pi^2 JK}{h^2}.$$

Вывод закона излучения

Ниже будет показано, каким образом, основываясь на предположении о нулевой энергии, можно естественно, хотя и не вполне строго, вывести формулу излучения Планка; при этом не делается никаких предположений о дискретности каких-либо величин. Путь, который мы для этого предлагаем, по существу такой же, какой был применен Эйнштейном и Хопфом в работе, опубликованной два года назад [5]. Мы рассмотрим поступательное движение свободного резонатора, жестко связанного с молекулой газа, под действием неупорядочного поля излучения. Тогда в тепловом равновесии средняя кинетическая энергия, приобретаемая молекулой газа от излучения, должна быть равна кинетической энергии, которую эта молекула получила бы в среднем при столкновениях с другими молекулами. Таким образом, мы получаем связь между плотностью черного излучения и средней кинетической энергией молекулы газа, т. е. температурой. Эйнштейн и Хопф получили этим способом закон Рэлея — Джинса. Мы проведем теперь такое же рассмотрение на основе предположения о нулевой энергии. Влияние излучения, по Эйнштейну и Хопфу, можно разложить на две разных части. Во-первых, прямолинейное поступательное движение молекулы-резонатора встречает своего рода сопротивление, оказываемое давлением излучения на движущийся осциллятор. Сила этого сопротивления K пропорциональна скорости v, так что $K = -Pv$, по крайней мере, если v мала по сравнению со скоростью света. Значит, импульс, приобретаемый молекулой-резонатором за малое время τ, за которое v заметно не изменяется, есть $-Pv\tau$. Во-вторых, излучение возбуждает в молекуле-резонаторе флуктуации импульса Δ, в первом приближении независимые от движения молекулы и одинаковые для всех направлений, так что кинетическая энергия определяется только их средним квадратом $\overline{\Delta^2}$ за время τ. Если же эта энергия принимает требуемое статистической механикой значение $k(T/2)$ (ради простоты будем предполагать, что осциллятор движется только по оси x и колеблется только по оси z), то по Эйнштейну и Хопфу (цит. статья, этот том, стр. 207.—*Ред.*), должно выполняться соотношение

$$\overline{\Delta^2} = 2kTp\tau.$$

....

По Заккуру (См. Nernst-Festschrift, 1912, стр. 414) константа энтропии вращения равна

$$R + R\ln\frac{16\pi^3 Jk}{h^2}.$$

В главном, а именно зависимостью от Jk/h^2, она совпадает с нашим выражением. Тот же результат получается, впрочем, если для c_r пользоваться не формулой (5), а формулой (6).

[5] A. Einstein, L. Hopf. Ann. Phys., 1910, 33, 1105—1115 (Статья 21).

Что касается значения P, то мы предположим, что для него надо учитывать только флуктуации, возбуждаемые самим излучением, причем их можно вычислять так, как будто нулевой энергии не существует. Следовательно, можно воспользоваться значением P, вычисленным Эйнштейном и Хопфом (цит. статья, этот том, стр. 211.—*Ред.*):

$$P = \frac{3c\sigma}{10\pi\nu}\left(\rho - \frac{\nu}{3}\frac{d\rho}{d\nu}\right).$$

Чтобы вычислить теперь $\overline{\Delta}^2$, возьмем (цит. статья, этот том, стр. 211.—*Ред.*) импульс, приобретаемый осциллятором за время τ в направлении x:

$$J = \int_0^\tau K_x dt = \int_0^\tau \frac{\partial E_z}{\partial x} f dt,$$

где f — импульс осциллятора. Рассмотрим сначала случай, когда энергия флуктуаций, возбуждаемых излучением, пренебрежимо мала по сравнению с нулевой энергией резонатора, что заведомо законно при достаточно низких температурах. Обозначая через f_0 максимальный импульс резонатора, имеем

$$f = f_0 \cos\frac{2\pi n_0 t}{T},$$

где T — большое время и $n_0/T = \nu_0$ — частота резонатора. Разложим $\partial\mathfrak{E}_z/\partial x$ в ряд Фурье

$$\frac{\partial\mathfrak{E}_z}{\partial x} = \sum C_n \cos\left(2\pi n\frac{t}{T} - \vartheta_n\right).$$

Тогда

$$J = \int_0^\tau \sum C_n \cos\left(2\pi n\frac{t}{T} - \vartheta_n\right) f_0 \cos\left(2\pi n_0 \frac{t}{T}\right) dt =$$

$$= f_0 \sum C_n \frac{T}{2\pi(n_0 - n)} \sin\left(\pi\frac{n_0 - n}{T}\tau\right)\cos\left(\pi\frac{n_0 - n}{T}\tau - \vartheta_n\right),$$

так как член, умноженный на $1/(n_0 + n)$, выпадает, поскольку $n_0 + n$ очень большое число. Полагая теперь $n/T = \nu$ и возводя в квадрат, получаем

$$\overline{J^2} = \overline{\Delta^2} = f_0^2\overline{C_n^2}\frac{T}{8}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2\pi(\nu_0 - \nu)\tau}{[\pi(\nu_0 - \nu)]^2} d\nu,$$

или

$$\overline{\Delta^2} = \frac{1}{8} f_0^2 \overline{C_n^2} T\tau.$$

Теперь (цит. статья, стр. 1114) (этот том, стр. 214.— *Ред.*)

$$\overline{C_n^2}T = \frac{64}{15}\frac{\pi^3\nu^2}{c^2}\rho.$$

Следовательно, имеем

$$\overline{\Delta^2} = \frac{8}{15}\frac{\pi^3\nu^2}{c^2}\rho\tau f_0^2.$$

Если же резонатор обладает нулевой энергией $h\nu$ [6], то[7]

$$\frac{1}{2}Kf_0^2 = h\nu \text{ или } f_0^2 = \frac{2h\nu}{K} = \frac{3}{8}\frac{h\sigma c^3}{\pi^4\nu^2}.$$

Следовательно, имеем

$$\overline{\Delta^2} = \frac{1}{5\pi}hc\sigma\rho\tau.$$

Подставляя это в формулу

$$\overline{\Delta^2} = 2kTP\tau,$$

мы получаем закон излучения Вина. Однако теперь мы откажемся от предположения, что флуктуациями, возбуждаемыми излучением, можно пренебречь. Предполагая теперь, что флуктуации импульса, возбуждаемые в резонаторе излучением, не зависят от флуктуаций, соответствующих нулевой энергии, мы можем складывать средние квадраты этих двух видов флуктуаций импульса[8]. Таким образом, прибавляя к вычисленному выше значению $\overline{\Delta^2}$ величину, полученную еще Эйнштейном и Хопфом [цит. статья, стр. 1114 (этот том, стр. 214. — *Ред.*), соотношение (15)], мы находим

$$\overline{\Delta^2} = \frac{1}{5\pi}hc\sigma\rho\tau + \frac{c^4\sigma\tau}{40\pi^2\nu^3}\rho^2.$$

С другой стороны,

$$\overline{\Delta^2} = 2kTP\tau = 2kT\tau\frac{3c\sigma}{10\pi\nu}\left(\rho - \frac{\nu}{3}\frac{d\rho}{d\nu}\right).$$

---

[6] Как оказалось, чтобы получить формулу излучения Планка, в рамках приведенных здесь вычислений нулевую энергию необходимо приравнять $h\nu$. Дальнейшие исследования покажут, исчезает ли при более строгом вычислении расхождение между этим предположением и гипотезой, положенной в основу исследования водорода.

[7] M. Planck. Wärmestrahlung. 6 Aufl., p. 112 [соотношение (168)]. (См. перевод: М. Планк. Теория теплового излучения. М.—Л., 1935. — *Ред.*).

[8] Едва ли надо подчеркивать, что этот способ действия можно оправдать только нашим незнанием истинных законов движения резонатора.

Отсюда для ρ получается дифференциальное уравнение

$$h\rho + \frac{c^3}{8\pi\nu^3}\rho^2 = 3kT\left(\rho - \frac{\nu}{3}\frac{d\rho}{c\nu}\right).$$

Решая это уравнение, приходим к закону излучения Планка

$$\rho = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

и энергия резонатора равна

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + h\nu.$$

Заключение

1. Результаты Эйкена по измерению удельной теплоемкости водорода говорят в пользу существования нулевой энергии $h\nu/2$.

2. Предположение о нулевой энергии открывает путь для вывода формулы излучения Планка без введения каких-либо дискретных величин. Однако все же сомнительно, чтобы и другие трудности можно было преодолеть без гипотезы квантов.

Цюрих, декабрь 1912 г.

Поступила 5 января 1913 г.

Примечание при корректуре

Проф. Вейсс обратил наше внимание на то, что выполненные П. Кюри измерения парамагнетизма газообразного кислорода также говорят о том, что вращательная энергия кислорода при высоких температурах стремится к величине, требуемой классической теорией, а не к значению, меньшему на $h\nu/2$, как это следовало бы без предположения о нулевой энергии. Легко показать, что в последнем случае при точности измерений, достигнутой Кюри, должны быть обнаружены отклонения от закона Кюри.

35

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ВЫВОД ЗАКОНА ФОТОХИМИЧЕСКОГО ЭКВИВАЛЕНТА*

Гипотеза квантов привела к предположению о существовании следующего соотношения между фотохимическими явлениями и вызывающим их излучением: во всяком элементарном фотохимическом процессе диссоциации молекулы под действием излучения энергия, необходимая для процесса, равна $h\nu$, где h — известная постоянная, фигурирующая в формуле Планка, а ν — частота падающего излучения. Сейчас мы рассмотрим этот закон, причем не будем становиться на точку зрения квантовой теории. Напротив, мы будем исходить из некоторого феноменологического представления и не будем использовать для решения задачи никаких представлений о взаимодействии с излучением.

Рассмотрим газ, молекулу которого обозначим символом AB. Кроме того, предположим, что молекулы AB газа под действием излучения расщепляются на составные части A и B и что процесс диссоциации связан с поглощением излучения. Мы будем предполагать также, что интервал частот, способных вызвать эту реакцию, не является бесконечно малым.

Относительно указанной реакции фотохимического расщепления мы выскажем несколько гипотез и выведем из них следствия методами классической термодинамики. Первые из этих гипотез состоят в следующем:

1. Если на газ действует излучение с частотами, принадлежащими интервалу $d\nu$, составляющему часть той области спектра, к которой чувствительна рассматриваемая реакция, то число молекул, распавшихся в единицу времени, пропорционально интенсивности излучения и числу имеющихся молекул AB;

* *Déduction thermodynamique de la loi de l'équivalence photochimique.* J. phys., ser. 5, 1913, 111, 277—282 (Доложено на заседании Французского физического общества 27 марта 1913 г. — *Ред.*).

2. Энергия ε света, поглощенного при расщеплении одной грамм-молекулы AB, не зависит от интенсивности излучения, но может зависеть от частоты излучения и температуры газа.

3. Единственным результатом взаимодействия излучения и газа являются фотохимические процессы, так что переход энергии ε от излучения с частотой ν к газу однозначно (как с помощью жесткого механизма) связан с расщеплением грамм-молекулы AB.

Ясно, что при температуре T излучение черного тела должно существовать в равновесии со смесью газов AB, A и B, находящихся в определенных молярных концентрациях η_{AB}, η_A и η_B при той же температуре T. Состояние такого рода мы будем называть «термодинамическим равновесием в узком смысле слова». В этом состоянии излучение, соответствующее интервалу частот $d\nu$, приводит в единицу времени к расщеплению некоторого числа молекул AB. За счет обратного процесса то же число молекул AB должно вновь рекомбинировать в единицу времени: газ должен выделить в точности то же количество энергии излучения, приходящегося на интервал $d\nu$, которое было поглощено при расщеплении молекул.

Что же касается энергия излучения, выделенной при рекомбинации, то мы сделаем еще две гипотезы, справедливость которых кажется менее сомнительной, если плотность излучения достаточно мала:

4. Число рекомбинаций молекул A и B в единицу времени не зависит от плотности излучения.

5. Энергия излучения, отвечающего определенному интервалу частот $d\nu$, выделенная при рекомбинации одной грамм-молекулы A и одной грамм-молекулы B, не зависит от плотности излучения.

Если эти условия выполнены, то из них вытекает следующее утверждение. Если величины

$$\rho(\nu)^1, \quad \eta_{AB}, \quad \eta_A, \quad \eta_B \tag{1}$$

характеризуют некое «термодинамическое равновесие в узком смысле слова», то существуют термодинамические равновесия, характеризуемые величинами

$$\rho' = \frac{\rho}{\alpha}, \quad \eta'_{AB} = \alpha\eta_{AB}, \quad \eta'_A = \eta_A, \quad \eta'_B = \eta_B, \tag{1a}$$

где α — некоторая постоянная, не зависящая от ν, если температура смеси газов в случае (1a) та же, что и в случае (1).

В самом деле, из предположений 1 и 4 следует, что число молекул, распадающихся в единицу времени, и число молекул, рекомбинирующихся в единицу времени, в обоих случаях одинаково. Кроме того, поскольку одновременно выполняется и предположение 3, из предположений 2 и 3

[1] $\rho(\nu)$ есть плотность излучения черного тела при температуре T, соответствующая частоте ν.

следует, что распределение энергии между газом и излучением остается неизменным. Следовательно, состояние (1а) существует в течение продолжительного времени, и его можно рассматривать как состояние термодинамического равновесия, которое можно назвать «термодинамическим равновесием в широком смысле».

Чтобы получить следствия из наших предположений, запишем уравнения, выражающие тот факт, что состояния (1а) являются состояниями термодинамического равновесия. Для удобства дополним нашу систему, состоящую из газа и излучения, бесконечно большим тепловым резервуаром, с которым газ постоянно находится в тепловом контакте (за счет теплопроводности). Предположим, что вся система полностью изолирована от внешней среды. Тогда для всякого виртуального изменения должно выполняться соотношение

$$\delta S_i + \delta S_g + \delta S_r = 0, \tag{2}$$

где S_i — энтропия излучения, S_g — энтропия газа и S_r— энтропия резервуара. Рассмотрим следующее виртуальное изменение: грамм-молекула AB распадается с поглощением излучения с энергией ε, отвечающей интервалу частот $d\nu$ в окрестности частоты ν.

Тогда

$$\delta S_i = \frac{\varepsilon}{T_i}, \tag{a}$$

если через T_i обозначить температуру излучения с частотой ν, соответствующей плотности $\rho' = \frac{\rho}{\alpha}$.

Для энтропии смеси газов получаем известное выражение

$$S_g = \sum n_\lambda \sigma_\lambda + R \ln V - R \ln n_\lambda,$$

где n_λ — число грамм-молекул газа λ-го сорта; $\sigma_\lambda = \int du_\lambda/T$, u_λ— энергия, приходящаяся на одну грамм-молекулу газа λ-го сорта, так что $\mathscr{E}_g = \Sigma n_\lambda u_\lambda$ — полная энергия смеси газов; V — объем и R — универсальная газовая постоянная.

Отсюда следует, что

$$\delta S_g = \sum \delta n_\lambda (\sigma'_\lambda - R \ln \eta'_\lambda), \tag{б}$$

где δn_λ — изменение числа грамм-молекул при виртуальном изменении ($\delta n_1 = -1$, $\delta n_2 = \delta n_3 = +1$); $\sigma'_\lambda = \sigma_\lambda - R$; η'_λ — объемная концентрация газа сорта λ в случае (1а).

Следует заметить, что в случае (1а), кроме указанного, выполняется также и соотношение

$$\sum \delta n_\lambda \ln \eta'_\lambda = \sum \delta n'_\lambda \ln \eta_\lambda - \ln \alpha = \sum \delta n_\lambda \ln \eta_\lambda + \ln \frac{\rho}{\rho'}. \tag{б'}$$

Пусть, наконец, $\mathscr{E}_r$ — энергия излучения, $\mathscr{E}_g$ — энергия газовой смеси. В силу принципа равновесия величина $(\delta\mathscr{E}_r + \delta\mathscr{E}_g)$ равна количеству тепла, сообщенному резервуару, так что

$$\delta S_r = -\frac{\delta\mathscr{E}_r + \delta\mathscr{E}_g}{T},$$

или, если заменить $\delta\mathscr{E}_r$ и $\delta\mathscr{E}_g$ их выражениями,

$$\delta S_r = \frac{\varepsilon}{T} - \sum \delta n_\lambda \frac{u_\lambda}{T}. \tag{в}$$

Из уравнения (2), принимая во внимание соотношения (а), (б), (б′) и (в), получаем:

$$\sum \delta n_\lambda \left(\sigma_\lambda - \frac{u_\lambda}{T} - R\ln\eta_\lambda\right) + \frac{\varepsilon}{T} - \frac{\varepsilon}{T} + R\ln\rho - R\ln\rho' = 0. \tag{2а}$$

Это уравнение должно выполняться и в частном случае, когда $\alpha = 1$. В этом случае соотношение (а) совпадает с соотношением (1), т. е. рассматриваемое состояние переходит в «термодинамическое равновесие в узком смысле». Следовательно, $T'_s = T$ и $\rho' = \rho$. Из этого вытекает, что первое слагаемое в уравнении (2а) должно обратиться в нуль:

$$\sum \delta n_\lambda \left(\sigma'_\lambda - \frac{u_\lambda}{T} - R\ln\eta_\lambda\right) = 0.$$

Это равенство представляет собой не что иное, как известное условие термохимического равновесия в смеси идеальных газов. Уравнение (2а) можно записать в виде

$$\frac{\varepsilon}{RT'_s} + \ln\rho' = \frac{\varepsilon}{RT} + \ln\rho.$$

Из уравнения (2) вытекает, что правая часть этого уравнения при заданной температуре газа и заданной частоте является некоторой постоянной. Следовательно, она не зависит ни от T, ни от T'_s. Так же обстоит дело и с левой частью, откуда

$$\rho' = Ae^{-\frac{\varepsilon}{RT'_s}}. \tag{3}$$

Из этой формулы видно, что в силу сделанных предположений зависимость монохроматического излучения от температуры должна удовлетворять закону Вина, согласно которому

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu N}{RT}}. \tag{3а}$$

Известно, что при заданной частоте формула Вина верна лишь при достаточно слабом излучении. Отсюда ясно, что наши предположения не будут оставаться в силе при произвольной плотности излучения.

Однако то обстоятельство, что наш вывод приводит, с одной стороны, к известной формуле термохимического равновесия, а с другой — к закону излучения Вина, показывает, что при достаточно малых плотностях излучения мы приходим к результатам, согласующимся с экспериментальными фактами.

Из сравнения формул (3) и (3a) видно, что

$$\varepsilon = Nh\nu, \tag{4}$$

где N — число молекул в грамм-молекуле, h — известная постоянная Планка. Это соотношение выражает закон фотохимического эквивалента, который был уже выведен ранее из гипотезы квантов.

Обратим внимание еще на одну характерную особенность нашего вывода, имеющую принципиальное значение. Исходным пунктом наших рассуждений было допущение о том, что молекула, поглощающая излучение, обладает конечной областью чувствительности ($\nu_1 - \nu_2$). В соотношении (4) частота ν означает любую из частот, принадлежащих этой области. Фотохимическое действие этой частоты ν изучалось путем рассмотрения виртуального изменения. Следовательно, из соотношения (4) вытекает, что энергия, поглощенная при диссоциации грамм-молекулы рассматриваемого газа, никоим образом не характеризует механизм поглощения, а является величиной, зависящей лишь от частоты падающего излучения.

К этому выводу можно также прийти и из гипотезы световых квантов; но поскольку в силу известных причин этой гипотезой можно пользоваться лишь с чрезвычайной осторожностью и осмотрительностью, мне представлялось важным получить сформулированное выше заключение, стоя на более прочной основе. Экспериментальная проверка полученного результата с помощью светового излучения или рентгеновых лучей была бы весьма желательна.

1914

36

К КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ*

Ниже будут рассмотрены две проблемы, находящиеся в тесной взаимосвязи друг с другом, так как они показывают, в какой степени можно вывести чисто термодинамическим путем важнейшие новейшие результаты учения о теплоте, а именно формулу излучения Планка и теорему Нернста, не обращаясь к принципу Больцмана, но используя основные идеи теории квантов. Поскольку приводимые ниже соображения соответствуют действительности, теорема Нернста выполняется для химически чистых, кристаллических веществ, но не для смешанных кристаллов. Об аморфных веществах, вследствие полной неясности в вопросе о сущности аморфного состояния, нечего и говорить.

Для оправдания излагаемой здесь попытки доказать теорему Нернста я должен прежде всего заметить, что вывести теоретически теорему Нернста *термодинамическим* путем, используя опытный факт исчезновения теплоемкости при $T = 0$, пока не удавалось. Я готов обосновать это утверждение для каждой отдельной попытки доказательства, если этого пожелают коллеги.

§ 1. *Термодинамический вывод формулы излучения Планка.* Рассмотрим химически однородный газ, каждая молекула которого несет на себе резонатор[1]. Пусть энергия этого резонатора принимает не непрерывные, а определенные дискретные значения ε_σ (отнесенные к одной грамм-молекуле). Теперь я позволю себе считать две молекулы химически различными, т. е. принципиально разделяемыми полупроницаемыми перегородками, если энергии ε_σ и ε_τ их резонаторов не равны. В таком случае пер-

---

* *Beiträge zur Quantentheorie.* Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1914, 16, 820—828. (Доложено на заседании Немецкого физического общества 24 июля 1914 г.)

[1] Под «резонатором» здесь понимается носитель внутренней энергии молекулы, структура которого пока не детализируется.

воначально химически однородный газ я могу также понимать как смесь химически разных газов, компоненты которой характеризуются определенным значением ε_σ. Формулируя условие термодинамического равновесия этой смеси по отношению ко всем изменениям значений ε для молекулы, я получу статистический закон распределения энергий резонаторов по молекулам. Рассматривая затем энергию резонаторов опять как «тепловую энергию», я получу часть удельной теплоемкости газа, соответствующую резонаторам, связанным с молекулами.

Пусть n_0, n_1, n_2 и т. д.— молярные плотности молекул, энергии резонаторов которых равны ε_0, ε_1, ε_2 и т. д. Тогда энергия U и энтропия S смеси будут определяться выражениями

$$U = \sum_\sigma n_\sigma (cT + u_0 + \varepsilon_\sigma),$$

$$S = \sum_\sigma n_\sigma (c \ln T + R \ln V) + \sum_\sigma n_\sigma (s_\sigma - R \ln n_\sigma).$$

Удельную теплоемкость c (при постоянном объеме) на моль — в соответствии с высказанными выше идеями — следует брать при постоянной энергии резонаторов ε_σ, т. е. надо считать одинаковой для всех компонент. Постоянная энтропии газа с энергией резонаторов ε_σ пусть будет s_σ; эта постоянная для каждого σ априори может иметь свое значение. Теперь нам надо образовать свободную энергию $F = U - TS$ и сформулировать условие, что относительно каждой подлежащей рассмотрению реакции должно выполняться равенство:

$$\delta F = \delta (U - TS) = 0.$$

Мы учтем всю совокупность возможных реакций резонаторов, полагая для каждого σ, отвечающего определенной реакции,

$$\delta n_0 = -1,$$
$$\delta n_\sigma = +1.$$

Таким способом получается система уравнений

$$\left(s_\sigma - \frac{\varepsilon_\sigma}{T} - R \ln n_\sigma \right) - \left(s_0 + \frac{\varepsilon_0}{T} - R \ln n_0 \right) = 0,$$

или

$$\frac{n_\sigma}{n_0} = e^{(s'_\sigma - s'_0) - \frac{\varepsilon_\sigma - \varepsilon_0}{T}} \qquad (1)$$

(здесь сделана подстановка $s'_\sigma = s_\sigma / R$). Это и есть искомое равновесное распределение.

Пусть теперь рассматриваемый резонатор будет монохроматическим с *одной* степенью свободы и частотой ν. Чтобы получить известную формулу Планка для средней энергии этого резонатора, мы должны сделать два предположения:

1. Постоянные энтропии всех компонент нашей смеси, отличающихся энергиями своих резонаторов, одинаковы, т. е. для каждого σ должно иметь место

$$s_\sigma = s_0.$$

Это предположение соответствует теореме Нернста.

2. Энергия резонаторов (на моль) кратна величине $Nh\nu$:

$$\varepsilon_\sigma = \sigma N h\nu.$$

Это — квантовая гипотеза для монохроматического объекта.

На основе этих гипотез мы получаем

$$n_\sigma = n_0 e^{-\frac{\sigma h\nu}{kT}}, \tag{1a}$$

откуда следует

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum\limits_0^\infty \varepsilon_\sigma n_\sigma}{\sum\limits_0^\infty n_\sigma} = + RT^2 \frac{d}{dT}\left(\ln \sum e^{-\frac{\varepsilon\sigma}{kT}}\right) = \frac{\sum \sigma N h\nu e^{-\frac{\sigma h\nu}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\sigma h\nu}{kT}}} = N\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{2}$$

Это и есть формула Планка для средней энергии одномерного монохроматического резонатора [2].

То обстоятельство, что этим способом получается формула Планка, примечательно в нескольких отношениях. Во-первых, понятия физического и химического изменения молекулы, видимо, перестают быть принципиально различными. Квантовое изменение физического состояния молекулы принципиально, по-видимому, не отличается от ее химического изменения. Можно даже пойти еще дальше. Законы броуновского движения привели к стиранию принципиальной противоположности между молекулой и физической системой произвольной протяженности; с другой стороны, Дебай показал, что системам произвольной протяженности с большим успехом можно приписывать разные состояния квантового типа. Таким образом, квантовое изменение состояния в протяженной системе можно даже понимать как процесс, аналогичный химическому изменению молекулы. В этом смысле соотношения (1) и (2), несомненно,

[2] Мое внимание было обращено на то, что подобный вывод формулы Планка дал Бернулли (Zs. Elektrochem., 1914, 20, 269). Однако Бернулли получил свой результат, опираясь на две неверные формулы (4) и (5) в статье Планка.

можно применять к собственным колебаниям систем произвольной протяженности.

Представим себе далее, что компонента смеси с энергией резонатора ε_σ отделена от остальных компонент. Предположение, что это возможно без изменения энергии резонатора, лежит в основе нашего вывода. Это предположение аналогично предположению теории химического равновесия о том, что химические смеси можно разложить на их химически простые составные части, не вызывая при этом химических превращений. Теперь представим себе, что температура изолированной таким способом компоненты изменяется при постоянной энергии резонатора ε_σ. В какой мере это возможно практически, зависит от «скорости реакции», с которой молекулы меняют свои значения ε. Если она достаточно мала, то компоненту можно охлаждать как угодно, не теряя никакой части энергии ε_σ. Тогда наша система будет иметь сходство с радиоактивной системой. Таким образом, для принципиального понимания радиоактивных явлений, диамагнетизма и т. п. нет необходимости предполагать существование нулевой энергии в смысле Планка. Достаточно предполагать, что энергия распределяется квантами и что она медленно приходит в тепловое равновесие.

Но, с другой стороны, излагаемый вывод помогает глубже понять теорему Нернста, и прежде всего потому, что для получения формулы Планка нам требуется гипотеза 1. Чтобы лучше понять эту взаимосвязь, мы попытаемся распространить проведенное рассмотрение на системы, обладающие числом степеней свободы больше 1. Представим себе, что резонатор, несущий энергию ε_σ, имеет две степени свободы; как следовало бы рассуждать в этом случае? Для вывода соотношения (1) совершенно несущественно, какой структурой обладает носитель энергии ε_σ; значит, это уравнение можно сохранить и здесь. Точно так же следует придерживаться гипотезы 2. Опираясь также на гипотезу 1, мы опять получим для средней энергии формулу (2), т. е. только половину величины, соответствующей двумерному резонатору. Чтобы получить здесь правильный результат, уже нельзя приравнивать друг другу энтропийные постоянные компонент смеси, характеризуемых разными значениями ε_σ.

Это становится очевидным, если монохроматический резонатор с двумя степенями свободы заменить двумя резонаторами, каждый из которых имеет одну степень свободы. Тогда энергия резонатора $\varepsilon_{\sigma\tau}$ будет

$$\varepsilon_{\sigma\tau} = (\sigma + \tau)\,h\nu.$$

Мы получаем правильное значение средней энергии, предполагая, что молекулы сортов σ, τ и σ', τ' всегда можно разделить друг от друга, если только одновременно не выполняются равенства $\sigma = \sigma'$, $\tau = \tau'$ и если для определенных таким образом компонент смеси выполняется гипотеза 1.

Действительно, таким способом находим

$$\frac{n_{\sigma\tau}}{n_{00}} = e^{-\frac{\varepsilon_{\sigma\tau}-\varepsilon_{00}}{kT}},$$

$$\bar{\varepsilon} = RT^2 \frac{d}{dT}\left[\ln \sum_\sigma \sum_\tau e^{-\frac{(\sigma+\tau)h\nu}{kT}}\right] = 2N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}. \qquad (2a)$$

То, что гипотеза 1, соответствующая теореме Нернста, становится неприменимой, если носитель энергии ε_σ имеет две степени свободы и если состояние молекулы характеризуется только энергией ε_σ (без учета того, как эта энергия распределяется по степеням свободы), связано, вероятно, со следующим обстоятельством: *гипотеза 1 применима тогда и только тогда, когда обозначаемое в формуле* (3) *индексом* σ *состояние молекулы в смысле квантовой теории полностью характеризуется тем, что оно может реализоваться лишь одним единственным образом.* В этом случае справедлив закон распределения

$$\frac{n_\sigma}{n_0} = e^{-\frac{\varepsilon_\sigma-\varepsilon_0}{RT}}. \qquad (1a)$$

Ограничиваясь поэтому случаем, когда для реализации «внутреннего состояния» молекулы, к которому относятся величины ε_σ, существуют только дискретные возможности, мы должны придерживаться формулы (1а), пока для каждой такой возможности реализации выбирается особый индекс (или особая система индексов). С этим ограничением соотношение (1) становится применимым не только для «молекулы» в обычном смысле этого слова, но и для физической системы, которая рассматривается квантово-теоретически в смысле Джинса — Дебая. Таким образом, мы не вступаем в противоречие с установленными до сих пор результатами квантовой теории.

Энергия ε_σ относится к грамм-молекуле. Относящуюся к отдельной молекуле величину $\frac{\varepsilon_\sigma}{N} = \overset{*}{\varepsilon}_\sigma$ всегда можно вводить в том случае, если «молекула» является системой, наблюдаемой на опыте в качестве отдельного объекта. Тогда можно положить

$$\frac{n_\sigma}{n_0} = w_\sigma = e^{-N\frac{\overset{*}{\varepsilon}_\sigma-\overset{*}{\varepsilon}_0}{RT}}. \qquad (1б)$$

§ 2. *Энтропия. Теорема Нернста.* Возьмем теперь физическую систему, играющую в предыдущем параграфе роль «молекулы». Будем считать эту систему не изолированной, а связанной с бесконечно большим резервуаром тепла. Состояние системы будет определяться в тер-

модинамическом смысле температурой и одним (или больше, чем одним) параметром λ (например, объемом). Возможные состояния системы, а значит и реализуемые значения энергии $\overset{*}{\varepsilon}_\sigma$ системы, будут тогда зависеть от значений параметра λ. При постоянном λ будет справедливо соотношение (2а). Тогда средняя энергия системы будет задаваться выражением

$$\bar{\varepsilon}^* = \frac{\sum \varepsilon_\sigma^* w_\sigma}{\sum w_\sigma} = \frac{\sum \varepsilon_\sigma^* e^{-\frac{N\varepsilon_\sigma^*}{RT}}}{\sum e^{-\frac{N\varepsilon_\sigma^*}{RT}}} = \frac{R}{N} T^2 \frac{d}{dT} \ln\left(\sum e^{-\frac{N\varepsilon_\sigma^*}{RT}}\right). \tag{3}$$

Отсюда получается энтропия в зависимости от T при постоянном λ:

$$S = S_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{d\bar{\varepsilon}^*}{T} = \left|\frac{\bar{\varepsilon}^*}{T}\right|_{T_0}^{T} + \int_{T_0}^{T} \frac{\bar{\varepsilon}^*}{T^2}\, dT$$

или, при соответствующем выборе S_0,

$$S = \frac{\varepsilon^*}{T} + \frac{R}{N} \ln\left(\sum e^{-\frac{N\varepsilon_\sigma^*}{RT}}\right). \tag{4}$$

Если система обладает очень большим числом степеней свободы, то из соотношения (1б), как известно, вытекает следствие, что рассмотрению подлежат только такие состояния системы, которые соответствуют малому интервалу $\overset{*}{\varepsilon}_\sigma$. Тогда при вычислении суммы в формуле (4) можно ограничиться этим малым интервалом, полагая в нем значения ε_σ постоянными. В результате получаем

$$S = \frac{R}{N} \ln Z, \tag{4a}$$

где Z — число возможных в смысле квантовой теории элементарных состояний, принадлежащих значению энергии ε^* [3]. Формула (4а) выражает принцип Больцмана в трактовке Больцмана — Планка.

До сих пор мы рассматривали изменения состояния только при постоянном λ. Теперь возникает вопрос, будет ли формула (4а) выполняться также по отношению к таким изменениям состояния системы, при которых λ изменяется. На этот вопрос нельзя ответить без новых гипотез. Наиболее вероятная гипотеза, которая здесь напрашивается, это — адиабати-

[3] Это соответствует переходу от «канонического» к «микроканоническому» ансамблю.

ческая гипотеза Эренфеста, которую можно сформулировать следующим образом.

При обратимом адиабатическом изменении λ всякое возможное с точки зрения квантовой теории состояние переходит снова в состояние того же типа.

Эта гипотеза ведет к следствию, что число Z возможных в квантовой теории реализаций термодинамического состояния при адиабатических процессах не изменяется. Так как это справедливо и для S, то в соответствии с адиабатической гипотезой Эренфеста, по смыслу являющейся обобщением закона смещения Вина, следует заключить, что формула (4а), выражающая принцип Больцмана, применима в общем случае. *Следовательно, энтропия системы имеет одинаковое значение для всех (термодинамически определенных) состояний, которые можно реализовать в смысле квантовой теории одинаковым числом способов.*

Поставим теперь вопрос, нельзя ли установить вероятную область применимости теоремы Нернста. Возьмем физическую систему, находящуюся при абсолютном нуле температуры в двух термодинамически определенных состояниях A_1 и A_2. Значения энтропии этих состояний можно сравнивать, если будет известно число Z возможностей реализации в смысле квантовой теории.

Мы будем считать описание состояния системы (микросостояния) при абсолютном нуле полным с точки зрения как квантовой, так и молекулярной теории, если указаны положения, в которых находятся центры тяжести отдельных (мысленно пронумерованных) атомов всех элементов, входящих в состав системы. Тогда Z будет представлять собой число, показывающее, сколько существует микросостояний, относящихся к одному и тому же состоянию, определенному термодинамически.

Если все фазы системы химически однородны и образуют кристаллическую пространственную решетку, такую, что атомы каждого сорта располагаются в определенных местах решетки, то от одного микросостояния в другое из числа Z можно переходить только путем взаимной перестановки узлов, занимаемых однородными атомами. Напротив, состояния, возникающие при взаимной перестановке двух атомов разного сорта, учитывать не следует. Если во всей системе имеется n_1 молекул первого типа, n_2 молекул второго типа и т. д., то из этого для Z получается значение

$$Z = n_1!\, n_2! \ldots$$

Отсюда с учетом формулы (4а) следует, что энтропия во всех таких состояниях имеет одно и то же значение. *Таким образом, теорема Нернста справедлива в форме Планка, т. е. для химически простых, кристаллических веществ.*

Но если, например, атомы двух сортов образуют смесь, то можно, не меняя термодинамического состояния системы, переставлять два разнородных атома. Тогда получим

$$Z = (n_1 + n_2)!,$$

в то время как для разделенных веществ выполнялось бы равенство

$$Z = n_1!\, n_2!\,.$$

Следовательно, в этом случае энтропии при абсолютном нуле не будут равны. Напротив, разность энтропий для веществ в разделенном и смешанном состояниях имеет значение

$$\frac{R}{N} \ln \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1!\, n_2!},$$

которое при $n_1 = n_2 = N$ переходит в $R\, 2 \ln 2$.

1915

37

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ АТОМИСТИКА*

Сравнение, разъясняющее отношение закона сохранения энергии к опыту

Толчок развитию современного учения о теплоте вообще, так же как и молекулярно-кинетической теории тепла, дало, в первую очередь, открытие закона сохранения энергии. Вначале мы остановимся на отношении этого закона к физическому опыту. Чтобы нам не мешали ни многогранность предмета, ни привычки и убеждения, мы проведем рассмотрение с помощью совсем простого сравнения.

Передо мной стоят два открытых сверху частично заполненных водой сосуда G_1 и G_2. Сосуды сообщаются друг с другом через гибкий шланг, по которому вода из нижних слоев одного сосуда может перетекать в другой сосуд; такое перетекание всегда происходит до тех пор, пока уровни воды в обоих сосудах не выравняются. Сосуд G_1 имеет прозрачные стенки, так что уровень воды в нем можно определять путем наблюдения снаружи; пусть этот сосуд будет закреплен на определенной высоте. Стенки же второго сосуда пусть будут непрозрачными. и непосредственно наблюдать уровень воды в этом сосуде нельзя вообще; но пусть этот сосуд установлен вертикально и существует способ определять для каждой высоты уровня вес второго сосуда вместе с его содержимым. После установления равновесия наблюдатель при каждом положении G_2 определяет как уровень h в G_1 по отношению к стенкам этого сосуда, так и соответствующий вес g сосуда G_2, причем он ограничивается такими положениями G_2, когда и в G_1, и в G_2 находится вода. Если сосуд G_1 имеет цилиндрическую форму, этот наблюдатель найдет простое соотношение, которое гласит,

* *Theoretische Atomistik.* В кн.: «Die Physik». Unter Redaktion von E. Lecher. Die Kultur der Gegenwart. T. 3, Abt. 3, Bd. 1, Leipzig, Teubner, 1915, 251—263. (Перевод со 2-го издания 1925 г. (стр. 281—294).— *Прим. ред.*)

что — при соответствующем выборе числового множителя a — величина $ah + g$ не зависит от высоты, на которой устанавливается G_2. Если наблюдатель знаком с законами гидростатики и знает, что в сосудах находится жидкость, то такие опыты не представляют для него никакого интереса. Но наш наблюдатель ничего не знает о содержимом сосудов; для него полученный им при изучении нашей физической системы результат явится научным открытием. Он скажет: «Уровень воды h в сосуде G_1 и вес g сосуда G_2 — это эквивалентные величины, так как всякое изменение уровня воды h в G_1 всегда имеет следствием вполне определенное противоположное изменение g; величина $ah + g$ измеряет некоторое свойственное системе неизменное количество».

Многократные наблюдения подобного рода и привели физиков к закону сохранения энергии. В области чистой механики (без трения) прежде всего было найдено, что существует величина Ф (потенциальная энергия), которая зависит только от положения материальных точек, и величина L («кинетическая энергия»), которая зависит только от скоростей точек; эти две величины таковы, что сумма $\Phi + L$ не изменяется во времени при всех движениях, при которых механическая система не испытывает внешних воздействий. Эту сумму принято называть «механической энергией» системы.

Содержание закона сохранения энергии

Этот закон сохранения перестает быть справедливым, если в замкнутой механической системе заметную роль играет трение. Но к середине XIX века физики поняли, что и в этом случае можно сформулировать закон сохранения, рассматривая наряду с механическими величинами еще и тепловые (эквивалентность механической и тепловой энергии). Закон сохранения будет справедливым и в случае, когда система претерпевает не только механические и тепловые, но и любые другие (например, электрические или химические) изменения состояния; в этом случае неизменная в изолированной системе величина, называемая «энергией», будет зависеть также и от переменных, определяющих состояние системы в тепловом, электрическом, химическом и других отношениях.

Влияние закона сохранения энергии на основные теоретические представления прошлого столетия

Обрисованный выше закон сохранения энергии имеет неоценимое значение для физики не только потому, что он дает нам много отдельных закономерностей и позволяет рассматривать самые разнообразные изменения с единой точки зрения, сравнивая все состояния системы по их значениям энергии. Сверх того, закон сохранения энергии заставляет нас также припи-

сывать всякой энергии одну и ту же физическую природу, совершенно независимо от того, в какой взаимосвязи энергия находится с непосредственно наблюдаемыми величинами в каждом отдельном случае.

Упомянутый выше несведущий наблюдатель, экспериментирующий с двумя сосудами G_1 и G_2, может поступать в малом так же, как и физики в своей области исследования. Исходя из того, что величина $ah + g$ остается постоянной, он сначала припишет сосуду G_1 некоторое количество ah, сосуду G_2 — некоторое количество g, не предполагая, однако, что эти количества обладают одинаковым качеством; он удовлетворит опыту, представляя себе, что при данном процессе часть содержимого сосуда G_1 превращается в соответственно равное приращение содержимого G_2. Но он может пойти и дальше, высказав гипотезу, что содержимое сосудов G_1 и G_2 одинакового качества и что, следовательно, процесс, происходящий при опускании G_2, заключается не в превращении, а всего лишь в *изменении пространственного положения* содержимого сосудов. Ясно, что при таком понимании он придет к дальнейшим выводам и опытам, к которым первоначальное понимание его не привело бы.

То же самое происходило по существу с физиками. Опыт настойчиво подсказывал им, что закон сохранения энергии следует интерпретировать так, что в сущности имеется только один вид энергии, как бы ни различались внешние формы ее проявления. Такая трактовка позволяет действительно понять закон сохранения энергии, т. е. получить его как следствие общих основ теории, что представляется невозможным при допущении принципиально различных видов энергии.

Современные физики также считают выдающимся достижением сведéние всех видов энергии к одному единственному виду; однако они не надеются достичь этой цели в обозримом будущем. Но в середине прошлого столетия физики были более уверенными. Механика играла столь главенствующую роль в предшествующем развитии физики, что предположение о единстве энергии для тогдашних физиков было неразрывно связано с гипотезой, что эта единая энергия должна быть механической энергией. Поэтому они были твердо убеждены в том, что в конечном счете все явления должны сводиться к механическим процессам. Во введении к своей основополагающей работе «О сохранении силы» (1847 г.) Г. Гельмгольц выразил это убеждение следующими словами: «Наконец-то опре-

делилась задача физических наук — свести явления природы к неизменным силам притяжения и отталкивания, интенсивность которых зависит от расстояния. Разрешимость этой задачи является также условием полной познаваемости природы».

Сегодня мы, пожалуй, можем с уверенностью сказать, что это убеждение, которое несколько десятилетий назад было еще безусловно господствующим, уже нельзя сохранить в полном объеме. Но вместе с тем сегодня меньше, чем раньше, отвергается, что бóльшую часть физических явлений удается вполне удовлетворительным образом сводить к механическим процессам. Этому убеждению в фундаментальном значении механики для теоретической физики мы обязаны в первую очередь кинетической теории тепла, о важнейших чертах развития которой я сейчас расскажу. При этом я не всегда буду придерживаться исторического хода развития, который в значительной мере определяется тем, в какой последовательности удавалось преодолевать известные математические трудности.

Основные гипотезы кинетической теории теплоты

Кинетическая теория материи с самого начала заимствовала из химии и кристаллографии молекулярную теорию. Согласно этой теории все физические вещества состоят из определенных частиц конечных размеров (молекул), способных двигаться только как целое и наделенных свойствами, в основном аналогичными свойствам тел, знакомых нам из повседневного опыта. Каждая такая молекула состоит из некоторого числа атомов, как правило, небольшого. Читатель-скептик может подумать, что молекулярная теория, вероятно, не дает ничего нового кроме того, что она просто переносит на молекулы те качества, с которыми мы познакомились, изучая тела нашего повседневного опыта. Очень важно показать здесь, что это не так. Очевидно, теория приобретает научную ценность только тогда, когда лежащие в ее основе предположения более просты, т. е. менее разнообразны, чем их следствия, сравниваемые с опытом.

Кроме молекулярной гипотезы кинетическая теория использует еще предположение, что к молекулам и атомам можно применять без всяких изменений законы механики, причем атомы принимаются за материальные точки. Последнее означает, что положение атома определяется заданием одной единственной точки и что, таким образом, об ориентации и, соответственно, вращении атома можно не говорить.

Теперь представим себе любую *изолированную* физическую систему тел, т. е. такую систему, которая не находится ни в

Общий результат теории (равномерное распределение кинетической энергии)

каком взаимодействии с телами других систем. Согласно теории, эта система состоит из чудовищно большого числа движущихся по законам механики атомов, которые действуют друг на друга с силами, зависящими только от их положения. Если мы будем следить некоторое время за одним атомом, то заметим, что его скорость вследствие взаимодействия с другими атомами принимает с течением времени самые разнообразные значения, так же как и величина $m\frac{c^2}{2}$ (m — масса атома), которая называется его кинетической энергией. Но если мы будем следить за этим атомом достаточно долго, то из всех значений, принимаемых кинетической энергией с течением времени, мы сможем образовать некоторое среднее значение, которое мы обозначим через L. *Анализ дает теперь совершенно общий закон, что это среднее по времени значение L переменной величины $m\frac{c^2}{2}$ одинаково для всех атомов системы.* Можно представить себе, что молекула состоит из нескольких атомов, которые хотя и движутся относительно друг друга, но так, что расстояния между входящими в молекулу атомами благодаря силам их взаимодействия не могут превышать определенных пределов. Центр тяжести молекулы в каждое мгновение обладает некоторой скоростью C, определяемой скоростями ее атомов; C уместно называть скоростью поступательного движения молекулы. Если M — масса молекулы, то величину $M\frac{C^2}{2}$ можно назвать кинетической энергией поступательного движения молекулы. Анализ показывает, что среднее по времени значение этой энергии также равно L, т. е. одинаково для всех молекул системы и равно соответствующему среднему значению для отдельного атома.

Величина L служит, таким образом, всеобщей мерой интенсивности движения молекул в системе. Если две изолированные вначале системы с одинаковым значением L соединить в одну общую систему, не совершая работы и не подводя тепла (соприкосновение), то для общей системы характеризующая ее величина L будет такой же, как в обеих первоначальных системах; обмен энергией при соприкосновении не происходит. Но если исходные системы до соприкосновения обладали разными значениями L, то при соприкосновении должно происходить выравнивание их значений L и тем самым энергия будет переходить из системы с бо́льшим значением L в систему с

меньшим L. Следовательно, благодаря этому свойству величину L можно считать непосредственно мерой температуры системы; действительно, мы скоро увидим, что L с точностью до числового множителя равна так называемой абсолютной температуре.

Уравнение состояния идеального газа

Остановимся теперь специально на кинетической теории газов. В твердом и жидком состояниях вещества соседние молекулы должны действовать друг на друга с большой силой, так как эти тела, как явствует из опыта, оказывают значительное сопротивление изменению их объема. В газо- или парообразном состоянии даже соседние молекулы весьма значительно удалены друг от друга; поэтому для такого состояния естественно предполагать, что молекулы вообще движутся свободно и взаимодействуют друг с другом только в тех случаях, когда две молекулы сближаются особенно сильно (соударение). Эти свободно движущиеся молекулы сталкиваются также со стенками сосуда, в котором находится газ, и благодаря этому производят на них давление p. Это давление можно легко вычислить чисто механическим путем, если известны объем сосуда V, интенсивность молекулярного движения L и число молекул газа n в сосуде. В результате получается

$$p = \frac{2}{3} n \frac{L}{V}.$$

Этот результат содержит два положения, подтверждаемых опытом, а именно:

1. Давление газа при постоянной температуре (постоянной величине L) обратно пропорционально объему.

2. Давление газа зависит только от числа, а не от природы молекул, составляющих газ.

Последнее из этих положений можно проверять на опыте в такой степени, в какой методы химии позволяют установить соотношение между числами молекул n, содержащихся в двух разных газах.

Молекулярно-теоретический смысл абсолютной температуры

Наконец, наш результат разъясняет нам также взаимосвязь между величиной L и температурой. В учении о теплоте абсолютная температура T проще всего определяется как величина, пропорциональная давлению газа при постоянном объеме. *Наше соотношение показывает, что это определение справедливо и для величины L; поэтому она с точностью до постоянного множителя совпадает с абсолютной температурой.* Этот постоянный множитель, как мы сейчас покажем, связан с абсолютным размером молекулы.

Именно, мы применим наше уравнение к такому количеству граммов химически простого газа, которое равно молекулярному весу (например, к двум граммам водорода); это количество вещества называется грамм-молекулой. Число молекул N в грамм-молекуле, очевидно, одинаково для всех веществ и является универсальной постоянной, определяющей абсолютный размер молекулы. Наше соотношение для одной грамм-молекулы имеет вид

$$p = \frac{2}{3}\frac{NL}{V}.$$

С другой стороны, опыт дает для грамм-молекулы соотношение

$$p = \frac{RT}{V},$$

где R — экспериментально найденная постоянная ($8{,}3 \cdot 10^7$).

Сравнивая оба соотношения, получаем

$$L = \frac{3}{2}\frac{R}{N}T.$$

Тем самым установлена связь величин L и T.

Удельная теплоемкость одноатомных газов

Из нашего соотношения для давления газа можно получить один важный результат. По определению, L равна средней кинетической энергии атома, а следовательно, и средней кинетической энергии молекулы, если молекула одноатомная. Таким образом, величина NL, или $^3/_2\ RT$, равна общей кинетической энергии одной грамм-молекулы одноатомного газа и вообще равна общей энергии газа, пока эта энергия зависит от T, т. е. от интенсивности молекулярного движения. *Следовательно, удельная теплоемкость одноатомного газа, отнесенная к одной грамм-молекуле, должна быть равна* $^3/_2\ R$. Этот вывод подтверждается для всех газов, молекулы которых являются, как показывает химия, одноатомными.

До сих пор не требовалось делать какие-либо предположения о природе молекул. Поэтому согласие результатов теории с опытом следует рассматривать как важное подтверждение общих основ теории. Однако изложенное выше не может принести полного удовлетворения по следующей причине. Мы ввели в основы теории допущение, что частицы (атомы или молекулы), движение которых образует теплоту, обладают хотя и очень малыми, но вполне определенными конечными размерами. Однако, с другой стороны, сравнение с опытом результатов теории не позволяет определить истинные массы атомов

и молекул. Сделать это удалось только на основе теории Клаузиуса, объяснившей кинетически три, казалось бы, совершенно разных явления, а именно внутреннее трение, теплопроводность и диффузию. Перейдем к обсуждению этой теории.

Внутреннее трение в газах

При достаточно медленном протекании газа (или же жидкости) по трубке скорость течения будет наибольшей на оси, при приближении к стенке она уменьшается и непосредственно на самой стенке обращается в нуль. Таким образом, внутренние слои скользят относительно внешних слоев, и опыт показывает, что для сохранения этого связанного с постоянным скольжением движения необходимо постоянно затрачивать работу. Эта работа при заданном движении зависит от природы вещества и от его физического состояния; поэтому физики ввели зависящую от физического состояния характеристическую постоянную (коэффициент внутреннего трения), определяющую силу, с которой действуют друг на друга скользящие слои газа. Это сопротивление трения кинетическая теория объясняет следующим образом. Если бы мы могли видеть движение отдельных молекул в трубе, то это движение в каждом малом объеме выглядело бы примерно так, как движение комаров в рое. Наряду с движением отдельных комаров в рое, заметно и движение роя как целого. Только это последнее движение и может заметить наблюдатель, не различающий отдельных комаров. Если рой движется как целое, то, хотя каждый отдельный комар и может двигаться с любой по величине и направлению скоростью, большое число случайно выбранных комаров роя, попадающих в поле зрения, будет двигаться *в среднем* в направлении движения роя.

Рассмотрим же теперь срединную часть трубы, в которой скорость «движения роя» в направлении оси наибольшая. Вследствие молекулярного движения эта срединная часть беспрерывно обменивается молекулами с внешними частями. Но так как вновь приходящие молекулы поступают из частей с менее быстрым «движением роя», то они будут иметь в направлении оси трубы в среднем меньшую скорость, чем это соответствует «движению роя» в срединной части. Следовательно, скорость «движения роя» в срединном слое станет убывать, если мы не позаботимся о поддержании, или, лучше сказать, о постоянном возобновлении «движения роя», применяя внешнее воздействие, например, создавая разность давлений на концах трубы. Понятно, что для поддержания движения необходима постоянная затрата энергии.

При математическом исследовании этого явления фундаментальную роль играет понятие, не встречавшееся нам в прежних рассуждениях, а именно понятие «средней длины свободного пробега». Оказывается, что энергия, необходимая для поддержания заданного движения, при прочих равных условиях тем больше, чем длиннее путь, проходимый в среднем молекулой между двумя столкновениями (средняя длина свободного пробега). Теория позволяет вычислить среднюю длину свободного пробега по наблюдаемой величине внутреннего трения, для воздуха при атмосферном давлении она равна примерно одной десятитысячной миллиметра. Длина свободного пробега изменяется обратно пропорционально давлению газа.

В согласии с опытом теория дает поразительный результат: при заданном движении мощность, необходимая для его поддержания, не зависит от давления газа.

Теплопроводность в газах

Возьмем теперь газ, в котором с высотой изменяется температура, т. е. интенсивность теплового движения. Пусть наверху температура самая высокая, а книзу она постепенно убывает. Как известно, тепловая энергия будет тогда перетекать из верхней части газа в нижнюю; этот процесс называется «теплопроводностью». С точки зрения молекулярной теории теплопроводность объясняется следующим образом. Через горизонтальную плоскость, мысленно проведенную на некоторой высоте в газе, беспрерывно перелетают молекулы сверху вниз и снизу вверх. Но молекулы, приходящие сверху, летят из слоев с более интенсивным тепловым движением, чем молекулы, прибывающие снизу. Поэтому первые переносят через плоскость сверху вниз в среднем бóльшую тепловую энергию, чем вторые снизу вверх; разница и есть теплота, проходящая через плоскость.

Диффузия в газах

Если мы введем в верхнюю часть сосуда водород, а в нижнюю — азот, то, как показывает опыт, произойдет медленное перемешивание (диффузия) двух газов, даже при тщательном устранении движения газов. Этот процесс с точки зрения молекулярной кинетики следует понимать совершенно так же, как теплопроводность. Именно, вследствие теплового движения молекулы обоих газов проходят через заданную плоскость с обеих сторон; но поток молекул будет преобладать с той стороны, где плотность молекул рассматриваемого газа больше.

Между коэффициентами внутреннего трения, теплопроводности и диффузии теория устанавливает соотношения, под-

тверждаемые опытом, по крайней мере приближенно. Это — удивительный успех кинетической теории тепла.

Вычисление числа Лошмидта

Как уже упоминалось, из коэффициента внутреннего трения (теплопроводности или диффузии) определяется длина свободного пробега молекул. Лошмидт воспользовался этим для первого (приближенного) определения истинных размеров молекул. Он рассуждал так. Длина свободного пробега определяется числом n молекул в единице объема и длиной d, равной наименьшему расстоянию между центрами двух молекул при столкновении. По длине свободного пробега просто определяется произведение nd^2. С другой стороны, ясно, что n молекул, находящихся в единице объема, займут объем около nd^3, если они все приблизятся друг к другу настолько, что расстояние между соседними молекулами станет равным d. Предполагая, что это приближенно реализуется в жидком состоянии (об этом говорит слабая зависимость объема жидкости от температуры), мы должны приближенно приравнять nd^3 объему такого количества вещества в жидком состоянии, которое в газообразном состоянии будет занимать единичный объем при тех условиях, при которых определялась длина свободного пробега. Так как теперь известны величины nd^2 и nd^3, можно найти по отдельности n и d, а значит и число N молекул в грамм-молекуле, связанное с n простой формулой. Оказалось, что диаметр самых малых молекул (d) составляет несколько десятимиллионных миллиметра и что N лежит между 10^{23} и 10^{24}. Позднее более точными методами для N были получены значения, отличающиеся от $6{,}8 \cdot 10^{23}$ не больше, чем на 5 процентов.

Случай, когда средняя длина свободного пробега не мала по сравнению с размерами объема, заполненного газом

В большинстве применений кинетической теории газов предполагается, что средняя длина свободного пробега мала по сравнению с размерами тел, ограничивающих газ. Но с не меньшим успехом можно рассматривать и такие случаи, когда это предположение уже не выполняется. Если давление газа составляет одну десятитысячную атмосферы (около 0,1 *мм* ртутного столба), то длина свободного пробега достигает уже 1 *мм*. В таких случаях законы, которые установлены для свободных пробегов, исчезающе малых по сравнению с характерными размерами тел, уже не будут выполняться. Например, течение газов через трубы происходит так, как будто слой газа, непосредственно прилегающий к стенкам, скользит относительно них со скоростью, которая может быть предсказана теоретически. Особенно просты и интересны законы в том случае,

когда длина свободного пробега велика по сравнению с характерным размером сосуда, например по сравнению с диаметром трубки. В этом случае действуют совсем другие законы, чем в обычно рассматриваемом случае, когда длина свободного пробега мала по сравнению с размерами сосуда. Так, например, Кнудсен нашел теоретически и подтвердил экспериментально следующее. Пусть сосуд состоит из двух полых стеклянных шаров, соединенных трубкой, диаметр которой мал по сравнению с длиной свободного пробега. Если в этих полых шарах поддерживать разные температуры так, чтобы вдоль соединительной трубки существовал перепад температур, то в сосуде с более высокой температурой давление будет выше, чем в сосуде с меньшей температурой. Следовательно, в этих случаях законы гидростатики не соблюдаются!

Приложения кинетической теории

Методы и результаты кинетической теории газов оказались плодотворными и за пределами этой теории. Дополняя теорию газов, Ван-дер-Ваальс обратил внимание на собственный объем молекул и на силы притяжения, действующие между ними; он создал теорию, охватывающую, по крайней мере качественно, также и жидкое агрегатное состояние. Рикке и Друде, основываясь на предположении, что в тепловом движении в металлах участвуют свободные электрически заряженные элементарные частицы, создали теорию, объясняющую приближенное постоянство отношения электропроводности металлов к их теплопроводности. Неожиданным подъемом обязана кинетической теории также и теория магнетизма. Обо всем этом мы здесь только упоминаем. Подробнее же мы остановимся на двух проблемах чрезвычайной важности, а именно: на общем объяснении Больцманом сущности необратимых процессов и на достигнутом недавно понимании того, что молекулярная кинетика соответствует опыту только в определенных границах. Эти чрезвычайно важные проблемы вводят нас в круг вопросов, занимающих в настоящее время физиков-теоретиков.

Броуновское движение

Согласно молекулярно-кинетической теории тепла, законы термодинамики выполняются не точно, а лишь в среднем, так что постоянно встречаются отклонения от них. Так, например, молекулы, отскакивающие от единицы поверхности стенки, ограничивающей газ, производят на нее давление, равное определенному среднему значению. Однако фактическое мгновенное значение давления не будет точно совпадать с этим средним значением, а будет испытывать самые беспоря-

дочные флуктуации, в соответствии с хаотичностью молекулярных движений, обусловливающих давление. Здесь возникает важный вопрос: «Можем ли мы на самом деле наблюдать эти беспорядочные флуктуации, вызванные хаотическим молекулярным движением, или же, вследствие своей малости, они ускользают от наблюдения?» Прямо-таки ошеломляющий ответ гласит, что теория действительно предсказывает существование таких флуктуаций, доступных нашему наблюдению, и что подобные явления наблюдались еще около ста лет назад.

Мы уже видели, что по теории каждая молекула движется как целое с такой скоростью, что ее средняя кинетическая энергия L равна $^3/_2\,(RT/N)$. Однако этот результат, как вытекает из его вывода, справедлив не только для молекул, но и для как угодно больших материальных образований, способных двигаться как целое. Из приведенного выше соотношения легко видеть, что скорость этого движения тем меньше, чем больше масса рассматриваемого образования. Частицы размером порядка одной тысячной миллиметра легко наблюдать в микроскоп. Их масса порядка 10^{-12} *г*. Только что приведенное соотношение дает для средней скорости молекулярного движения при обычной температуре величину 0,2 *мм/сек*, чересчур большую для наблюдения в микроскоп. Но эта скорость все же проявляется. Частица всегда окружена некоторой средой, например жидкостью. Если в некоторый момент частица совершает определенное движение, то вследствие трения в жидкости она очень быстро затормозится. Но вместо этого частица приобретает все новые импульсы благодаря хаотичности молекулярного движения среды. Результатом обоих этих воздействий является в высшей степени беспорядочное движение, скорость которого изменяется по величине и направлению чрезвычайно быстро, причем тем быстрее, чем бо́льшую вязкость имеет окружающая частицу среда. Частица указанного выше размера в воде проходит каждую секунду в среднем путь около одной тысячной миллиметра. Таким образом, малые частицы, взвешенные в жидкости, совершают под влиянием хаотического молекулярного движения молекул видимое в микроскоп беспорядочное движение; оно было действительно обнаружено почти 100 лет назад («броуновское движение»).

Броуновское движение имеет большое значение, во-первых, потому, что оно позволяет совсем точно вычислить число N,

а следовательно, и абсолютный размер молекул. Ведь величина N определяет среднюю кинетическую энергию поступательного движения частицы $L = {}^3/_2\,(RT/N)$, а эта энергия в свою очередь дает среднюю величину пути, проходимого частицей за одну секунду.

Однако большое принципиальное значение броуновского движения, как уже отмечалось, заключается в том, что в нем становятся доступными непосредственному наблюдению те хаотические элементарные процессы, которые, согласно кинетической теории, составляют теплоту, содержащуюся в веществе. В какой-то мере мы видим в микроскоп непосредственно часть тепловой энергии в форме механической энергии движущихся частиц.

Это явление отчетливо показывает также, что законы феноменологической термодинамики имеют лишь приближенный смысл. Согласно этой теории, наша частица, если она вначале движется поступательно, вследствие трения о жидкость должна была бы быстро остановиться и затем оставаться в покое. Обобщая теорию броуновского движения, мы получаем точное представление о том, насколько велики в среднем вызванные хаотичностью элементарных процессов отклонения состояний произвольных физических систем от тех состояний, в которых эти системы должны застывать в покое, согласно феноменологической термодинамики.

Старое возражение против кинетической теории теплоты

Эти рассуждения подвели нас к вопросу, занимавшему теоретиков со времени установления молекулярной теории, но принципиально решенному только в 70-х годах Больцманом. Механические процессы, к которым мы стремимся свести теплоту с помощью кинетической теории, являются обратимыми. Это значит, что для каждого возможного движения существует другое, при котором материальная точка пробегает те же самые положения с точно такими же скоростями, но в обратной последовательности. В противоположность этому в области тепловых явлений обращенные процессы никогда не наблюдались. Например, если привести в соприкосновение два по-разному нагретых куска металла, то их температуры уравняются. Но если привести в соприкосновение два одинаково нагретых куска металла, то сами по себе они никогда не приобретут разных температур. Из этого, казалось бы, надо сделать вывод о том, что свести тепловые явления к механическим принципиально невозможно, так как, на первый взгляд, сводить необратимые процессы к обратимым нельзя.

Ответ на возражение в духе Больцмана

Как разрешил это кажущееся противоречие Больцман [1], мы постараемся показать на примере рассмотренной выше взвешенной частицы. Представим себе настолько большую взвешенную частицу, что ее броуновское движение уже почти незаметно. Какие наибольшие скорости может приобретать такая частица вследствие хаотичности теплового движения? Теория дает на это такой ответ: несмотря на то, что *в среднем* броуновское движение очень мало, верхней границы для скорости этого движения не существует; напротив, должны встречаться любые, даже очень большие, скорости. Но чем больше рассматриваемая скорость, тем реже она встречается, причем частота появления определенной скорости очень быстро уменьшается с ее величиной. Эту частоту появления данной скорости мы называем ее «вероятностью».

Если мы внешними средствами сообщим частице значительную скорость c, то переведем ее этим в состояние с очень малой вероятностью. Как будет изменяться эта скорость за короткое время τ, если частица предоставлена самой себе? Согласно кинетической теории, этот эксперимент, если повторять его очень часто, не всегда будет давать одинаковые результаты. В некоторой части опытов по истечении времени τ скорость частицы станет больше, чем начальная скорость c (первый случай); в остальных опытах скорость частицы по истечении τ будет меньше c (второй случай). Однако совершенно очевидно, что второй случай встречается неизмеримо чаще, чем первый; в самом деле, согласно сказанному выше, более низкие скорости частиц, предоставленных самим себе, вообще должны быть более частыми (более вероятными), чем более высокие скорости. Если частица достаточно велика, то эти частоты настолько различны, что наблюдение первого случая практически исключено. Таким образом, Больцман разрешил обсуждаемое противоречие. Он показал, что, согласно кинетической теории, процесс, обратный необратимому тепловому процессу, с точки зрения термодинамики хотя и возможен принципиально, но вероятность того, что он действительно произойдет, практически равна нулю. Итак, по Больцману, усредненные опытные законы создают нам видимость необратимости тепловых процессов.

[1] Это рассуждение выглядит довольно пространным и утонченным. Но изящество и важность обсуждаемого предмета послужат достойной наградой за усилия ума.

Обобщая, мы можем высказать утверждение: изменения состояния изолированной системы происходят так, что (в среднем) за менее вероятными состояниями следуют более вероятные. Ясно, что вероятность состояния должна иметь фундаментальное значение в термодинамике. Действительно, Больцману удалось показать, что энтропия состояния S, определенная термодинамически, непосредственно связана с вероятностью этого состояния W соотношением

$$S = \frac{R}{N} \ln W,$$

где R и N — введенные ранее постоянные, а $\ln W$ — натуральный логарифм вероятности состояния.

Это соотношение связывает термодинамику с молекулярной теорией. Оно дает статистические вероятности состояний даже таких систем, для которых мы не в состоянии строить молекулярно-теоретические модели. Таким образом, замечательная идея Больцмана представляет большую ценность для теоретической физики не только потому, что она устранила кажущееся противоречие, но и главным образом потому, что она дает эвристический принцип, значение которого выходит далеко за пределы молекулярной механики.

Из сказанного выше следует, что кинетическая теория тепла содержит в себе значительную долю истины. Но уже несколько лет мы знаем, что молекулярная механика имеет ограниченную область применимости; можно даже сказать, что ее общие основы, строго говоря, никогда не выполняются точно и являются правильными лишь в известном приближении. Поясним кратко это обстоятельство.

Границы применимости молекулярной механики

С точки зрения кинетической теории тепла мы должны представлять себе химически простое твердое тело как систему из чрезвычайно большого числа атомов, способных смещаться относительно друг друга, причем каждому такому смещению противодействует значительная сила, возрастающая с увеличением смещения. Представим себе, что мы продолжительное время следим за одним из этих атомов, чтобы выяснить характер совершаемого им движения. Ради простоты будем считать, что все молекулы, за исключением рассматриваемой, удерживаются в своих состояниях равновесия. Тогда они будут противодействовать изменению положения рассматриваемого атома с силой, которая будет тем больше, чем дальше атом отклоняется от своего положения равновесия. Предоставленный сам

себе, атом будет колебаться около своего положения равновесия подобно маятнику. Механическая энергия движущегося таким образом тела состоит не только из кинетической, но и из потенциальной энергии, причем при гармоническом движении (при котором период колебания не зависит от амплитуды) потенциальная энергия в среднем равна кинетической. Последняя же, в соответствии с указанными выше общими законами, равна L, или $^3/_2\ RT/N$, так что полная механическая энергия атома в среднем равна $3RT/N$; следовательно, энергия грамм-молекулы должны равняться $3\ RT$. Это рассуждение, конечно, страдает одним недостатком, а именно: оно основывается на допущении, что движения отдельных атомов не влияют друг на друга. Но это допущение не может внести значительных искажений в результат. Приравнивая эту энергию $3RT$ количеству тепла, которым обладает одна грамм-молекула, мы заключаем, что удельная теплоемкость грамм-молекулы должна равняться $3R$, или 5,97 *гкал*. Это действительно соответствует эмпирическому закону Дюлонга и Пти, который довольно хорошо выполняется при обычных температурах.

Но при низких температурах, вопреки результатам молекулярной механики, значение теплоемкости оказывается меньше. Вблизи абсолютного нуля она даже становится исчезающе малой! Этот результат не удивил теоретиков; ведь они уже знали, что законы излучения нагретых тел не согласуются с молекулярной механикой и что между законами теплового излучения и удельной теплоемкости должна существовать тесная связь. Однако этот результат новейших исследований показывает, что кинетическая молекулярная теория применима к осциллирующим образованиям тем хуже, чем быстрее их колебания и чем ниже температура. Современные физики все без исключения считают, что для быстрых колебательных движений малых масс законы механики не выполняются. Однако, несмотря на все усилия, пока не удалось изменить основы механики так, чтобы они могли удовлетворять опыту и в этой области. Проведенные до сих пор теоретические исследования связаны с теорией излучения Планка; хотя они и дали полезные формулы, но не привели к полному теоретическому пониманию.

38

ОТВЕТ НА СТАТЬЮ М. ЛАУЭ „ТЕОРЕМА ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К ТЕОРИИ ИЗЛУЧЕНИЯ“ *

В упомянутой статье Лауэ излагает математические основы статистики излучения в форме, которая по точности и изяществу не оставляет желать ничего лучшего. Но что касается применения этих основ к теории излучения, то здесь, мне кажется, он стал жертвой опасного заблуждения, которое необходимо исправить. Если бы утверждение Лауэ о том, что коэффициенты Фурье пространственных колебаний в естественном излучении вовсе не обязательно считать статистически независимыми друг от друга, было справедливо, то в самом деле открылся бы весьма перспективный путь для преодоления трудностей теоретического объяснения всех законов, в которые входит постоянная Планка h. Это обстоятельство и побудило меня рассмотреть данный вопрос в работе, опубликованной пять лет назад совместно с Л. Хопфом [1].

Результат этой не вполне безупречной по своим доказательствам работы является, по признанию Лауэ, правильным следствием предпосылок, положенных в ее основу. Однако Лауэ оспаривает допустимость главной предпосылки, которую можно сформулировать следующим образом.

Если совершенно неупорядоченное излучение (имеющее статистически независимые коэффициенты Фурье) я получаю путем суперпозиции бесконечно большого числа полностью заданных, вполне согласованных друг с другом компонент таким образом, что при этой суперпозиции фазы компонент выбираются случайно, то естественное излучение будет статистически полностью неупорядоченным.

---

* *Antwort auf eine Abhandlung M. v. Laues «Ein Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung und seine Anwendung auf die Strahlungstheorie».* Ann. Phys., 1915, 47, 879—885.

[1] Статья 21.

Эта главная предпосылка в то время казалась мне очевидной. Но тот факт, что она не разделяется таким опытным специалистом, как Лауэ, доказывает обратное. Поэтому ниже я приведу доказательство, свободное от этой предпосылки и — как я надеюсь — неопровержимо показывающее, что наша волновая теория непременно требует статистической независимости коэффициентов Фурье. Но прежде чем начать это доказательство, я покажу, почему рассуждение во второй и третьей частях статьи Лауэ не имеет, на мой взгляд, доказательной силы.

Лауэ рассматривает излучение большого числа беспорядочно распределенных в слое толщиной $c\tau$ резонаторов, испускаемое перпендикулярно этому слою. Во второй части своей статьи он предполагает, что все эти резонаторы колеблются одновременно и по одному закону, а в третьей части — что колебания всех резонаторов подчиняются единому статистическому закону, который следует считать заданным. В обоих случаях статистической независимости коэффициентов Фурье разложения результирующего излучения не получается. Однако отсюда, по моему мнению, отнюдь нельзя делать вывод о правомерности гипотезы, что этой независимости не будет также и в *естественном излучении*. Ведь совсем не было сказано, что степень неупорядоченности, вносимая принятым беспорядочным распределением резонаторов по слою толщиной $c\tau$, должна быть такой же, как в естественном излучении.

Это вызывает тем большее подозрение, что по результатам вычислений Лауэ степень статистической зависимости двух характеризуемых индексами p и p' членов разложения для результирующего излучения существенно определяется величиной

$$\frac{\pi(p-p')\tau}{T},$$

т. е. *величиной, зависящей от толщины слоя*, тогда как подобная статистическая зависимость для естественного излучения — если бы она существовала—не могла бы иметь ничего общего с конкретным способом создания рассматриваемого излучения.

Поэтому, на мой взгляд, ни один из рассмотренных Лауэ случаев в смысле неупорядоченности нельзя считать равнозначным естественному излучению, так что из его результатов нельзя делать никаких выводов относительно естественного излучения. Я поддерживаю свое прежнее утверждение и постараюсь далее подкрепить его новым доказательством, пользуясь положениями теории вероятностей, изложенными в работе Лауэ.

§ 1. Статистические свойства излучения, получаемого при суперпозициях бесконечно большого числа независимых излучений

Предположим, что каждое из парциальных излучений изображается для промежутка времени от 0 до T рядом Фурье вида

$$\sum_n \left(a_n^{(\nu)} \cos 2\pi n \frac{t}{T} + b_n^{(\nu)} \sin 2\pi n \frac{t}{T} \right), \tag{1}$$

причем коэффициенты ряда удовлетворяют вероятностному закону

$$dW = f^{(\nu)} (a_1^{(\nu)}, \ldots, a_z^{(\nu)}, \ldots, b_1^{(\nu)}, \ldots, b_z^{(\nu)}) \, da_1^{(\nu)} \ldots db_z^{(\nu)} \ldots, \tag{2}$$

и закон этот для каждого индекса (ν), т. е. для каждого из рассматриваемых парциальных излучений, может быть своим. Пусть еще этот закон приводит к равенствам

$$\begin{aligned} \overline{a_n^{(\nu)}} &= \int a_n^{(\nu)} f^{(\nu)} \, da_1^{(\nu)} \ldots db_z^{(\nu)} = 0, \\ \overline{b_n^{(\nu)}} &= \int b_n^{(\nu)} f^{(\nu)} \, da_1^{(\nu)} \ldots db_z^{(\nu)} = 0. \end{aligned} \tag{3}$$

Результирующее излучение для промежутка времени от 0 до T задано рядом

$$\sum_n \left(A_n \cos 2\pi n \frac{t}{T} + B_n \sin 2\pi n \frac{t}{T} \right) = \sum_\nu \sum_n \left(a_n^{(\nu)} \cos 2\pi n \frac{t}{T} + b_n^{(\nu)} \sin 2\pi n \frac{t}{T} \right), \tag{4}$$

откуда следует, что выполняются соотношения

$$\begin{aligned} A_n &= \sum_\nu a_n^{(\nu)}, \\ B_n &= \sum b_n^{(\nu)}. \end{aligned} \tag{5}$$

Какой статистический закон для коэффициентов Фурье $A_1, \ldots, B_z$ следует отсюда?

Из рассмотрения, совершенно аналогичного рассуждениям в первой части работы Лауэ, находим, что искомый статистический закон будет следующим:

$$dW = \text{const}\, e^{-\sum\limits_{mn} (\alpha_{mn} A_m A_n + \beta_{mn} B_m B_n + 2\gamma_{mn} A_m B_n)} \, dA_1 \ldots dB_z. \tag{6}$$

Отсюда видно, что суперпозиция бесконечно большого числа парциальных излучений вовсе не гарантирует статистической независимости коэффициентов Фурье. Но закон (6) позволяет, пожалуй, свести проблему статисти-

ческой независимости коэффициентов Фурье к более простой задаче. Ведь эта статистическая независимость будет обеспечиваться тогда и только тогда, когда в показателе экспоненциальной функции будут только квадраты A_m и B_m и не будет произведений этих величин; иначе говоря, должно быть:

$$\begin{aligned} \alpha_{mn} = \beta_{mn} = 0 \text{ при } m \neq n, \\ \gamma_{mn} = 0. \end{aligned} \tag{7}$$

Далее, из равенств (3) и (5) ясно, что в случае статистической независимости должны выполняться соотношения

$$\begin{aligned} \overline{A_m A_n} = \overline{B_m B_n} = 0 \quad \text{при } m \neq n, \\ \overline{A_m B_n} = 0. \end{aligned} \tag{7a}$$

Поскольку число условий (7а) равно числу условий (7), и все условия (7а) независимы друг от друга, то отсюда следует, что в случае справедливости закона (6) условия (7а) являются *достаточными* для статистической независимости коэффициентов Фурье.

Таким образом, мы приходим к следующему предварительному результату. Так как мы должны предполагать, что статистические свойства естественного излучения при суперпозиции некогерентных парциальных излучений не изменяются, то соотношения (7а) в случае естественного излучения являются достаточными для статистической независимости коэффициентов Фурье.

§ 2. Доказательство статистической независимости коэффициентов Фурье для естественного излучения

Пусть $F(t)$ — составляющая волнового вектора стационарного естественного излучения, заданная для всех значений времени. Допустим, что T есть промежуток времени, большой по сравнению с периодом колебания наиболее длинноволновой компоненты, входящей в состав излучения. Предположим, что $F(t)$ между t_0 и $t_0 + T$ представляется рядом Фурье

$$\sum_n \left(A_n \cos 2\pi n \frac{t - t_0}{T} + B_n \sin 2\pi n \frac{t - t_0}{T} \right). \tag{4a}$$

Ясно, что коэффициенты Фурье A_n, B_n функции $F(t)$ будут зависеть от выбора момента времени t_0. Если разложение в ряд будет произведено для бесконечно большого числа случайно взятых моментов времени, мы получим статистический материал для изучения статистических свойств

коэффициентов A_n и B_n, которое для естественного света является необходимым.

Чтобы найти эти свойства, разложим $F(t)$ в ряд Фурье в промежутке времени от 0 до ϑ, причем ϑ означает время, большое по сравнению с T. Для этого промежутка времени имеем

$$F(t) = \sum_{\nu} \alpha_\nu \cos\left(2\pi\nu \frac{t}{\vartheta} + \varphi_\nu\right). \tag{8}$$

Выбирая t_0 между $t = 0$ и $t = \vartheta - T$, мы можем выразить коэффициенты A_n и B_n через t_0 и коэффициенты α_ν и φ_ν ряда (8); сначала получаем

$$\begin{aligned} A_n &= \frac{2}{T}\sum_{\nu}\left\{\int\limits_{t_0}^{t_0+T} \alpha_\nu \cos\left(2\pi\nu \frac{t}{\vartheta} + \varphi_\nu\right)\cos\left(2\pi n \frac{t-t_0}{T}\right) dt\right\}, \\ B_n &= \frac{2}{T}\sum_{\nu}\left\{\int\limits_{t_0}^{t_0+T} \alpha_\nu \cos\left(2\pi\nu \frac{t}{\vartheta} + \varphi_\nu\right)\sin\left(2\pi n \frac{t-t_0}{T}\right) dt\right\}. \end{aligned} \tag{9}$$

Выполняя интегрирование и пренебрегая членами, содержащими множитель $1/[\pi(\nu/\vartheta + n/T)]$, по сравнению с членами, содержащими множитель $1/[\pi(\nu/\vartheta - n/T)]$, получаем

$$\begin{aligned} A_n &= \sum_{\nu} \alpha_\nu \frac{\sin\pi\left(\nu\frac{T}{\vartheta} - n\right)\cos\left(\chi_{\nu n} + 2\pi\nu\frac{t_0}{\vartheta}\right)}{\pi\left(\nu\frac{T}{\vartheta} - n\right)}, \\ B_n &= -\sum_{\nu} \alpha_\nu \frac{\sin\pi\left(\nu\frac{T}{\vartheta} - n\right)\sin\left(\chi_{\nu n} + 2\pi\nu\frac{t_0}{\vartheta}\right)}{\pi\left(\nu\frac{T}{\vartheta} - n\right)} \end{aligned} \tag{10}$$

где введено обозначение:

$$\chi_{\nu n} = \pi\left(\nu\frac{T}{\vartheta} + n\right) + \varphi_\nu.$$

Формулы (10) справедливы только для значений t_0 между $t_0 = 0$ и $t_0 = \vartheta - T$, потому что в соответствии с (8) ряд сходится только в промежутке времени $0 - \vartheta$. Мы все же позволим себе применить формулу (8) и для интервала $0 - (\vartheta + T)$. Тем самым мы заменим в интервале времени от ϑ до $\vartheta + T$ функцию $F(t)$ значениями $F(t)$ в интервале от 0 до T. Вследствие этой замены средние значения в наших дальнейших рассмотрениях будут искажены, но лишь в бесконечно малом, так как промежу-

ток времени T бесконечно мал по сравнению с ϑ. Учитывая это, мы будем применять формулы (10) так, как если бы они выполнялись во всем интервале $0 < t_0 < \vartheta$.

Образуем теперь с помощью формул (10) среднее значение $\overline{A_m A_n}$, т. е. величину

$$\overline{A_m A_n} = \frac{1}{\vartheta}\int_0^\vartheta A_m A_n dt_0.$$

В последнее выражение входит интеграл

$$\int_0^\vartheta \cos\left(\chi_{\mu m} + 2\pi\mu \frac{t_0}{\vartheta}\right)\cos\left(\chi_{\nu n} + 2\pi\nu \frac{t_0}{\vartheta}\right) dt_0.$$

Вследствие целочисленности μ и ν он обращается в нуль, если $\mu \neq \nu$, и для $\mu = \nu$ имеет значение $\frac{\vartheta}{2}(-1)^{m-n}$. С учетом этого первая формула (10) дает:

$$\overline{A_m A_n} = \frac{(-1)^{m-n}}{2}\sum_\nu \alpha_\nu^2 \frac{\sin\pi\left(\nu\frac{T}{\vartheta} - m\right)\sin\pi\left(\nu\frac{T}{\vartheta} - n\right)}{\pi^2\left(\nu\frac{T}{\vartheta} - m\right)\left(\nu\frac{T}{\vartheta} - n\right)} =$$

$$= \frac{1}{2}\sum \alpha_\nu^2 \frac{\sin^2\pi\nu\frac{T}{\vartheta}}{\pi^2\left(\nu\frac{T}{\vartheta} - m\right)\left(\nu\frac{T}{\vartheta} - n\right)}. \quad (11)$$

Априори ясно, что статистическая зависимость может существовать только между компонентами излучения с очень близкими частотами. Значит, m и n принадлежат одной и той же узкой области спектра, так же как и те значения ν, которые вносят заметный вклад в нашу сумму.

В выражении (11) для $\overline{A_m A_n}$ дробь, вследствие малости T/ϑ, является медленно меняющейся функцией ν. Поэтому без заметной ошибки величину α_ν^2 в большом числе последовательных членов можно заменить ее средним значением $\overline{\alpha_\nu^2}$ и вынести затем $\overline{\alpha_\nu^2}$ за знак суммы, так как суммирование вообще распространяется на узкую область спектра. Тогда сумму дробей можно заменить интегралом

$$\overline{A_m A_n} = \frac{1}{2}\overline{\alpha_\nu^2}\frac{\vartheta}{\pi T}\int\frac{\sin^2 x}{(x - m\pi)(x - n\pi)}dx. \quad (12)$$

Без заметной ошибки интеграл можно брать от $-\infty$ до $+\infty$ вместо пределов, определяемых границами упомянутой выше области спектра.

Этот интеграл для $m = n$ равен π, но обращается в нуль всегда, когда $m \neq n$ (m и n — целые числа)[2]. Тем самым доказано сначала равенство нулю среднего значения $\overline{A_m A_n}$ (для $m \neq n$); доказательство обращения в нуль $\overline{B_m B_n}$ (для $m \neq n$) и $\overline{A_m B_n}$ проводится совершенно аналогично. Из равенства нулю этих средних значений следует высказанная в § 1 статистическая независимость коэффициентов Фурье.

Поступила 24 июля 1915 г.

Примечание при корректуре

Вместо того, чтобы при вычислении выражения (11) проводить усреднение по большому числу последовательных слагаемых, можно также взять бесконечно много независимых один от другого рядов (8) и проводить усреднение по ним. Преобразуя это усреднение в (11), мы получаем соответственно некоторое среднее значение $\overline{\alpha_\nu^2}$ перед знаком суммы. Конечный результат остается, естественно, тем же.

Лауэ в своей статье выражал несогласие с выводом Эйнштейна и Хопфа (статья 21) о статистической независимости коэффициентов Фурье поля естественного излучения. Позже Лауэ опубликовал еще одну статью на ту же тему (Ann. Phys., 1915, 48, 618).

---

[2] Именно, интеграл равен

$$\frac{1}{(m-n)\pi}\left\{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x - m\pi}\,dx - \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x - n\pi}\,dx\right\}.$$

Каждый из этих двух интегралов равен

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 y}{y}\,dy = 0.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТОКОВ АМПЕРА*

Из того факта, что всякий как угодно малый кусок магнита также является магнитом, уже давно был сделан вывод, что сами молекулы ферромагнитного вещества должны быть магнитами. Из известных законов Кюри — Ланжевена для парамагнитных тел (например, газообразного кислорода) вытекает также, что эти молекулярные магниты имеют не зависящий от температуры магнитный момент. Предполагая, что это справедливо и для ферромагнитных тел, П. Вейсс развил на основе еще одной простой гипотезы («молекулярного поля») теорию ферромагнетизма, качественно, а частично и количественно, объясняющую эти запутанные явления.

Физическая природа этих молекулярных магнитов оставалась пока неизвестной, хотя большинство теоретиков придерживалось определенного мнения о ней, впервые высказанного Ампером. После же того как Эрстед открыл, что магнитные воздействия вызываются не только магнитами, но и электрическим током, сначала казалось, что эти два способа возникновения магнитных воздействий, или — как мы привыкли говорить сегодня — магнитных полей, в принципе различны. Это положение вещей для физиков, стремящихся к единому пониманию природы, должно было выглядеть неудовлетворительным. Поэтому Ампер уже вскоре после открытия Эрстеда выдвинул свою известную гипотезу, согласно которой магнитное поле, исходящее из намагничиваемых тел, также должно порождаться токами, протекающими, однако, внутри молекул. Когда позднее Г. А. Лоренц свел все электромагнитные действия вещества к движению электрически заряженных частиц (ионов, электронов), он сохранил гипотезу Ампера, видоизменив ее в духе своего молекулярно-теоретического воззрения на все электромагнитные явления таким образом, что молекулярные токи Ампера должны создаваться электронами, движущимися по орбитам

---

* *Experimenteller Nachweis der Ampèreschen Molekularströme.* Naturwiss., 1915, 3, 237—238.

вокруг положительно заряженного остатка молекулы или атома. К этому воззрению присоединился также П. Ланжевен в своей основополагающей молекулярно-теоретической работе о пара- и диамагнитных явлениях.

Однако, с другой стороны, это воззрение, удовлетворительное в силу единого объяснения природы источников поля, сталкивалось с значительными трудностями. В пределах возможностей нашего опыта, пара- и ферромагнетизм продолжает существовать при приближении к абсолютному нулю. Следовательно, круговое движение электронов относится к тому типу молекулярного движения, которое продолжается при приближении к абсолютному нулю; кинетическая энергия такого движения обычно называется «нулевой энергией». Большие трудности, которые встречаются при точном построении всех теорий и которые характеризуются «нулевой энергией», достаточно хорошо известны. Сегодня ни один теоретик не скажет слова «нулевая энергия» без полусмущенной, полуиронической усмешки. Эти трудности присущи также и взглядам Ампера на магнетизм, и уже по одной этой причине весьма желательно было экспериментальное решение вопроса о правильности или неправильности гипотезы Ампера[1]. В последние три месяца вместе с де Гааз-Лоренцом я проделал в Имперском физико-техническом институте опыты, по моему мнению, *надежно установившие реальное существование молекулярных токов Ампера*. Эти опыты основаны на следующем рассуждении.

Молекула (или атом), в которой вокруг положительного ядра движется, подобно планете, электрон, обладает, с одной стороны, электромагнитными свойствами замкнутого тока или элементарного магнита, а с другой — *механическими* свойствами волчка; такая система имеет момент количества движения, благодаря которому она стремится сохранить свою ориентацию в пространстве, а при вынужденном изменении ориентации отдает внешней среде вращательный момент. Простое вычисление показывает теперь [2], что этот момент количества движения ($\mathfrak{m}$) молекулы связан с ее

---

[1] Теория Ампера в ее современной, электронной форме сталкивается также с той трудностью, что, согласно электромагнитным уравнениям Максвелла, электроны, совершающие круговое движение, должны терять свою кинетическую энергию вследствие излучения, так что молекулы или атомы со временем должны терять или уже потеряли свой магнитный момент, чего на самом деле, конечно, не происходит.

[2] Если электрон совершает равномерное движение по окружности радиусом r со скоростью $v = 2\pi rn$ (n — число оборотов в секунду), то момент количества движения $\mathfrak{m}$ по величине равен $r\mu v$, или

$$2\mu\pi r^2 n.$$

По Амперу, эквивалентный магнитный момент $\mathfrak{M}$ плоского витка с током по величине равен произведению силы тока на ограниченную витком площадь или, так как через данную точку круговой орбиты в секунду проходит электри-

(эквивалентным) магнитным моментом ($\mathfrak{M}$) формулой

$$\mathfrak{m} = -\frac{2\mu}{\varepsilon}\mathfrak{M} = -1{,}13\cdot 10^{-7}\mathfrak{M}. \tag{1}$$

В этой формуле μ означает массу, ε — заряд электрона (измеренный в электромагнитных единицах). Отрицательный знак в правой части этого равенства утверждает, что векторы $\mathfrak{m}$ и $\mathfrak{M}$ имеют противоположное направление. Самым важным и неожиданным в формуле (1) является то, что в соотношение, связывающее момент количества движения с магнитным моментом, входит не скорость движения электрона и не форма или размеры его орбиты, а только известное с большой точностью из опытов с катодными лучами отношение ε/μ для электрона. Формула (1) остается справедливой и в том случае, если в молекуле движется по окружности несколько электронов.

Таким образом, по теории Ампера в ее электронной форме молекула с данным магнитным моментом обладает точно известным моментом количества движения. Легко также видеть, что формула (1) выполняется и для тела, состоящего из как угодно большого числа молекул; тогда $\mathfrak{M}$ означает магнитный момент всего тела, а $\mathfrak{m}$ — суммарный момент количества движения всех движущихся по окружностям электронов («внутренний момент количества движения»).

В соответствии с известным законом сохранения момента в динамике, сумма моментов количества движения системы остается постоянной, если на эту систему не действуют внешние вращательные моменты [3]. Следовательно, если изменяется намагниченность тела и связанный с нею приведенным выше соотношением внутренний момент количества движения, то должен появляться другой момент количества движения, точно компенсирующий это изменение. Но этот другой момент количества движения может быть только обычным механическим моментом количества движения; иными словами, тело при изменении своей намагниченности должно при-

....

чества εn и площадь орбиты составляет πr^2, этот момент дается выражением

$$\varepsilon\pi r^2 n.$$

Момент количества движения и магнитный момент оба имеют направление нормали к плоскости орбиты, но вследствие отрицательного заряда электрона — противоположное по знаку. Учитывая это, получаем из двух приведенных выше выражений формулу (1).

[3] Это — известный закон динамики, согласно которому система, не подверженная воздействиям извне, не может сама по себе прийти во вращение или, если она уже вращается, то не может прекратить вращения, но в то же время отдельные части системы (например, электроны) могут при движении передавать свое вращение другим частям системы (например, тяжелым атомам магнита как жесткой системе). Такая передача и является причиной изучаемого нами явления.

ходить во вращение. Проще всего этот требуемый теорией механический эффект изменения намагниченности можно выразить так: изменение намагниченности механически эквивалентно внешнему вращательному моменту $\mathfrak{D}$ величиной

$$\mathfrak{D} = -\frac{d\mathfrak{m}}{dt} = 1{,}13 \cdot 10^{-7}\frac{d\mathfrak{M}}{dt}. \qquad (2)$$

Рис. 1.

Простейшим в принципе методом проверки формулы был бы следующий. Подвесим железный стержень S вертикально на тонкой нити коаксиально внутри питаемого током соленоида, причем направление тока таково, что соленоид сверху имеет северный полюс. Если мы изменим направление тока на обратное, то стержень должен прийти во вращение (при наблюдении сверху — по часовой стрелке); угловая скорость ω этого вращения, соответственно соотношению (2), определяется формулой

$$\omega J = 2 \cdot 1{,}13 \cdot 10^{-7}\mathfrak{M}, \qquad (3)$$

где J — момент инерции стержня относительно своей оси вращения, $\mathfrak{M}$ — магнитный момент стержня до или после переключения тока.

Возникающий момент количества движения (ωJ) механического вращения магнита согласно формуле (2) равен, следовательно, *изменению* намагниченности, умноженному на постоянный коэффициент $1{,}13 \cdot 10^{-7}$. Множитель 2 в формуле (3) получается потому, что при перемагничении *изменение* намагниченности равно удвоенной *намагниченности*.

С успехом провести опыт этим простым способом было нелегко, в особенности потому, что из-за недостаточно точной симметрии стержня и его подвеса при переключении тока начиналась его боковая раскачка, частично переходившая во вращательные движения, маскировавшие исследуемое вращательное движение. Однако, укрепив стержень на достаточно жесткой стеклянной нити, благодаря чему собственная частота его вращательных колебаний совпадала с частотой переменного тока в катушке E, мы сумели преодолеть экспериментальные трудности. Используя этот резонансный метод, удалось доказать качественно и количественно (последнее с точностью около 10%) существование вращательного момента в согласии с формулой (2). Более подробно об этих опытах мы сообщим в статье, которая появится в журнале «Verhandlungen Deutsche Physikalische Gesellschaft»[4] примерно в одно время с этой заметкой.

Это — первое сообщение об открытии эффекта, получившего название эффекта Эйнштейна — де Гааза. См. также статьи 40—42.

[4] См. статью 40.— *Прим. ред.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТОКОВ АМПЕРА *

(Совместно с В. де Гаазом)

С тех пор как Эрстед открыл, что магнитные действия вызываются не только постоянными магнитами, но и электрическими токами, существовали два, казалось, совершенно независимых способа создания магнитного поля. Такое положение вещей влекло за собой стремление считать различие в сущности этих двух источников поля лишь кажущимися и побуждало к попыткам обойтись одной-единственной причиной возбуждения магнитного поля. И вот Ампер, вскоре после открытия Эрстеда, выдвинул свою известную гипотезу молекулярных токов, позволявшую объяснить магнитные свойства (парамагнитных и ферромагнитных веществ) токами, циркулирующими в молекулах.

Так же и электронная теория, особенно в том виде, какой придал ей Г. А. Лоренц,— нуждаясь в едином понимании возникновения электромагнитных полей,— в основном придерживалась гипотезы Ампера. Но по этой теории молекулярные токи, как и вообще все электрические токи, создавались движущимися элементарными зарядами.

Несмотря на то, что эти представления о циркулирующих в атоме и молекуле элементарных зарядах (мыслившихся большей частью в виде отрицательных электронов) позволяли придерживаться единой причины происхождения электромагнитного поля, они все же вызывали самые серьезные принципиальные сомнения. Предположение о токах, текущих без сопротивления, должно было вызвать сомнения уже во времена Ампера. Развитие этой гипотезы на основе электронной теории прибавляло еще одно обстоятельство; согласно уравнениям Максвелла циркулирую-

* *Experimenteller Nachweis der Ampèreschen Molekularströme.* (Mit W. J. de Haas.) Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1915, 17, 152—170. (Доложено на заседании Немецкого физического общества 19 февраля 1915 г. Расширенный вариант поступил 10 апреля 1915 г.). (Перевод исправлен по голландской публикации. Ср. стр. 378.—*Прим. ред.*)

щие электроны или системы электронов должны постоянно излучать; поэтому парамагнитный атом должен был бы непрестанно терять свой магнитный момент, чего на самом деле не происходит. Поскольку, кроме того, из закона Кюри — Ланжевена следует, что магнитный момент молекулы не зависит от температуры и, следовательно, существует также при $T = 0$, то энергия кругового движения электронов должна бы быть так называемой нулевой энергией — представление, которое у многих физиков вызывает вполне понятное сопротивление.

Так как доводы за и против гипотезы Ампера тем самым взаимно уравновешиваются и так как в соответствии со сказанным от правильности гипотезы Ампера зависит наше отношение к фундаментальным вопросам теории, излагаемое в дальнейшем экспериментальное доказательство того, что магнитный момент железа обусловлен движущимися по окружностям электронами, будет представлять большую ценность. Возможность этого экспериментального доказательства основывается на том, что в соответствии с теорией всякий движущийся по окружности электрон обладает моментом количества движения, направление которого противоположно вектору его магнитного момента; причем отношение этих моментов имеет вполне определенное значение, не зависящее от геометрических условий опыта и частоты вращения. Магнитная молекула по механическим свойствам подобна волчку, ось которого всегда совпадает с магнитной осью. Если магнитное состояние тела изменяется, то изменяется ориентация этих волчков, а значит, и момент количества движения намагничивающих электронов тела. По закону сохранения момента количества движения этому изменению внутреннего момента количества движения должно соответствовать появление компенсирующего момента другого рода, причем направление и величина этого последнего момента определяются теорией. Последний момент количества движения будет просто механическим моментом количества движения, т. е. тело при изменении своей намагниченности должно приходить во вращение. Это и есть эффект, существование которого будет доказано ниже.

Следует еще отметить, что излагаемый здесь опыт позволит создать новый, точный метод определения отношения ε/μ для электронов.

§ 1. *Магнитный момент и момент количества движения молекулы.* Замкнутый ток в смысле своего магнитного дальнодействия эквивалентен, по Амперу, магниту, магнитный момент $\mathfrak{m}$ которого равен произведению силы тока i (в электромагнитных единицах) на площадь F плоской поверхности, натянутой на контур с током. В нашем случае кругового движения электрона сила тока равна произведению числа оборотов в секунду n на электрический заряд ε (в электромагнитных единицах) движущейся электрической частицы. Таким образом, имеем

$$\mathfrak{m} = iF = \varepsilon nF. \tag{1}$$

Этот магнитный момент, являющийся вектором, перпендикулярен плоскости кругового тока. Знак этого вектора совпадает с указанным на рис. 1 или будет противоположным, в зависимости от того, положителен или отрицателен заряд ε.

Момент количества движения $\mathfrak{M}$ движущейся по окружности частицы с массой μ по величине, как легко показать, определяется соотношением

$$\mathfrak{M} = 2\mu n F. \qquad (2)$$

Вектор $\mathfrak{M}$ по направлению и смыслу всегда совпадает со стрелкой на рис. 1.

Из соотношений (1) и (2) следует:

$$\mathfrak{M} = \frac{2\mu}{\varepsilon}\,\mathfrak{m}. \qquad (3)$$

В соответствии со сказанным соотношение (3) выполняется и в том случае, если оно понимается как векторное уравнение. Если масса, совершающая круговое движение, имеет отрицательный заряд, то ε следует подставлять в равенство (3) со своим отрицательным знаком.

Рис. 1.

Если в молекуле совершают круговое движение несколько элементарных зарядов, по величине равных ε и имеющих одинаковую массу μ, то для молекулы выполняется равенство

$$\sum \mathfrak{M} = \frac{2\mu}{\varepsilon}\sum \mathfrak{m}. \qquad (3а)$$

Такое же соотношение справедливо для намагничиваемых тел любой протяженности, если сумму распространить на все движущиеся по окружности электроны, содержащиеся в теле. В этом случае сумма $\Sigma\mathfrak{M}$, которую мы опять будем записывать как $\mathfrak{M}$, есть полный момент количества движения электронов тела; $\Sigma\mathfrak{m}$ есть объемный интеграл вектора намагниченности тела, или вектор $\boldsymbol{J}$ его полной намагниченности. Мы получаем таким образом фундаментальное для нас соотношение

$$\mathfrak{M} = \frac{2\mu}{\varepsilon}\boldsymbol{J}, \qquad (3б)$$

или, если движущимися по кругу элементарными зарядами являются отрицательные электроны,

$$\mathfrak{M} = -1{,}13 \cdot 10^{-7}\,\boldsymbol{J}. \qquad (4)$$

§ 2. *Следствия из существования момента количества движения при намагниченности.* Всякое уменьшение момента количества движения

намагниченного тела сопряжено с появлением вращательного момента $\mathfrak{D}$ в соответствии с векторным равенством

$$\mathfrak{D} = -\frac{d\mathfrak{M}}{dt} = 1{,}13 \cdot 10^{-7} \frac{d\boldsymbol{J}}{dt}\,. \tag{5}$$

Это равенство в дальнейшем будет подтверждено экспериментально. Пока мы покажем, что найденный здесь эффект не ускользает от наблюдения, хотя он и мал. Возьмем, к примеру, железный цилиндр радиусом R, способный вращаться вокруг своей оси; вычислим угловую скорость ω, которую он приобретает в соответствии с равенством (5) при полном перемагничивании вдоль оси. Получаем

$$Q\omega = \int \mathfrak{D}\, dt = -1{,}13 \cdot 10^{-7} \cdot 2J_s,$$

где

$$Q = \frac{1}{2} MR^2$$

есть момент инерции цилиндра,

$$J_s = \frac{M}{7{,}8} \cdot 1100$$

— намагниченность его при насыщении. Выбирая $R = 0{,}1$ *см*, получаем примерно

$$\omega = 0{,}6 \cdot 10^{-2},$$

т. е. удобную для наблюдения угловую скорость.

Равенство (5) выполняется и в случае, когда изменение вектора намагниченности со временем создается не изменением магнитного состояния тела, а движением (вращением) его. В этом случае, обозначая вектор угловой скорости вращения тела через $\mathfrak{v}$, имеем

$$\frac{d\boldsymbol{J}}{dt} = [\mathfrak{v}, \boldsymbol{J}],$$

так что получаем

$$\mathfrak{D} = 1{,}13 \cdot 10^{-7} [\mathfrak{v}, \boldsymbol{J}]. \tag{6}$$

Это и есть вращательный момент, эквивалентный тому вращательному моменту в теории волчка, который определяет прецессионное движение. В соответствии с соотношением (6) магнит на маятниковом подвесе должен совершать прецессионное движение наподобие подвешенного на нити крутильного маятника.

Соотношение (6) допускает особенно наглядную интерпретацию. Именно, если тело, намагниченность которого равна $\boldsymbol{J}$, поместить в однородном

магнитном поле $\mathfrak{h}$, то на него будет действовать вращательный момент

$$-[\mathfrak{h}, \boldsymbol{J}].$$

Сравнивая это выражение с равенством (6), находим, что вследствие гироскопической природы магнитных молекул вращение тела действует так же, как магнитное поле, выражаемое формулой

$$\mathfrak{h} = -1{,}13 \cdot 10^{-7}\mathfrak{v}. \tag{7}$$

В этом смысле можно говорить о магнито-пондеромоторной силе вращения, которая, впрочем, действует не только на тело как целое, но и на его молекулы, т. е. намагничивает.

Этот эффект также можно использовать для проверки теории, хотя и менее просто, чем указанный выше.

Получается также, что вращению Земли соответствует параллельное земной оси магнито-пондеромоторное поле, направленное с севера на юг и обладающее напряженностью порядка 10^{-11}. Возможно, в этом и заключается причина приближенного совпадения магнитной оси и оси вращения Земли.

§ 3. *Описание экспериментального метода.* Соотношение (5) в принципе можно проверить следующим образом. Цилиндр Z из мягкого железа следует подвесить (рис. 2) на тонкой нити F так, чтобы его ось была расположена вертикально и совпадала с направлением нити; период колебаний должен составлять несколько секунд. При этом цилиндр Z должен висеть внутри концентрической катушки S, посредством которой железный цилиндр можно намагничивать параллельно его оси. При изменении направления тока в катушке S, т. е. при перемагничивании цилиндра, должны наблюдаться крутильные колебания цилиндра Z.

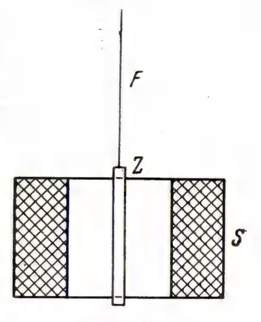


Рис. 2.

Такой метод сопряжен с трудностью, заключающейся в том, что на железный цилиндр со стороны катушки действуют очень большие магнитные силы, распределенные в пространстве не строго симметрично, так что при изменении направления тока цилиндр совершает самые неожиданные движения, и о наблюдении интересующего нас сравнительно малого эффекта не может быть и речи.

Эти трудности можно обойти, используя резонансное усиление эффекта, для чего надо питать катушку S переменным током и выбрать нить F так, чтобы крутильные колебания цилиндра происходили с частотой питающего переменного тока.

Колебания вертикально расположенного стерженька под действием вращательного момента $\mathfrak{D}$ подчиняются уравнению

$$\mathfrak{D} = Q\ddot{\alpha} + \Theta\alpha + P\dot{\alpha}, \tag{8}$$

где α — переменный угол поворота, Q — момент инерции, Θ — константа кручения подвешивающей нити и P — (малый) коэффициент трения. Вместо Θ и P мы введем также круговую частоту ω (собственную частоту) и декремент затухания $\varkappa$. Тогда

$$e^{j(\omega+j\varkappa)t} \; (j = \sqrt{-1})$$

будет решением уравнения

$$0 = Q\ddot{\alpha} + \Theta\alpha + P\dot{\alpha},$$

если (в пренебрежении квадратами P и $\varkappa$) выполняются соотношения

$$\omega = \sqrt{\frac{\Theta}{Q}}, \qquad \varkappa = \frac{P}{2Q}. \tag{9}$$

Чтобы решить уравнение (8), мы должны разложить в ряд Фурье вращательный момент $\mathfrak{D}$ как функцию времени. Согласно соотношению (5), $\mathfrak{D}$ имеет такую же фазу, как и $\frac{dJ}{dt}$. Если бы намагниченность всегда была пропорциональна току, то значение $\mathfrak{D}$ изменялось бы синусоидально с опережением фазы питающего тока i на $\pi/2$. Однако, чем больше амплитуда питающего тока, тем сильнее влияет насыщение на форму кривой намагничивания. При очень большой амплитуде i намагниченность будет переходить почти внезапно от одного значения насыщения к противоположному в моменты времени, с точностью до малого запаздывания фазы совпадающие с моментами перемены направления тока [1]. В этом предельном случае, для которого мы и будем проводить наши вычисления, поведение вращательного момента изображается кривой, представленной на рис. 3, причем для отдельных зубцов в соответствии с соотношением (5) получаем

$$\int \mathfrak{D}\, dt = \pm 1{,}13 \cdot 10^{-7} \cdot 2J_s. \tag{10}$$

[1] В том, что при использованных в § 7 для количественной проверки данных это условие выполняется, мы убедились из осциллограммы, снятой с любезной помощью д-ра Роговского (В оригинале ссылка на § 6. Ср. примеч. на стр. 374.—*Ред.*).

Если же ток в катушке меняется по закону

$$i = A\sin\omega t, \tag{11}$$

то для $\mathfrak{D}$ существует разложение

$$\mathfrak{D} = \sum_{n=1}^{n=\omega} B_n \cos n\omega t. \tag{12}$$

В этом разложении нас интересует только первый член, так как только он оказывает влияние на наблюдаемые колебания нашего цилиндра и только он усиливается в резонансе. Умножая равенство (12) на $\cos\omega t$ и интегрируя по периоду $T\left(=\frac{2\pi}{\omega}\right)$, мы получаем с учетом соотношения (10):

$$1{,}13 \cdot 10^{-7} \cdot 4J_s = B_1 \frac{\pi}{\omega}. \tag{13}$$

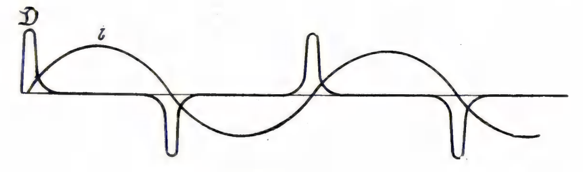


Рис. 3.

В соответствии со сказанным выше уравнение (8) заменяется теперь следующим уравнением:

$$B_1 \cos\omega t = Q\ddot{\alpha} + \Theta\alpha + P\dot{\alpha}, \tag{8a}$$

периодическое решение которого с учетом соотношений (9) принимает вид

$$\alpha = \frac{B_1}{2\varkappa Q\omega}\sin\omega t. \tag{14}$$

Таким образом, для амплитуды $|\alpha|$ угла α, с учетом соотношения (13), получаем:

$$|\alpha| = \frac{2}{\pi} \cdot 1{,}13 \cdot 10^{-7}\frac{J_s}{\varkappa Q}. \tag{15}$$

Тем самым мы решили задачу для сильных возбуждающих токов. Для дальнейшего необходимо еще раз подчеркнуть, что первый член разложения (12), определяющий ожидаемый по теории вращательный момент, опережает по фазе питающий ток на $\pi/2$ (см. рис. 3).

§ 4. *Экспериментальная установка* (рис. 4). Цилиндрический стерженек S из мягкого железа длиной 7 *см* и диаметром 1,8 *мм* подвешивался в вертикальном магнитном переменном поле, создававшемся одинаковыми катушками A_1 и A_2. Эти катушки удерживались тремя колодками параллельно на расстоянии около 1 *см* и покоились на треножнике, наклон которого можно было изменять с помощью трех винтов в опорах. Стерженек

S подвешивался точно по оси катушек на стеклянной нити G, приклеенной в отверстии на верхнем торце стерженька. Стеклянная нить G диаметром около 0,2 *мм* вверху прикреплялась к поперечному стержню, вставленному в широкую латунную трубку E, удерживаемую штативом. Для изменения действующей длины подвешивающей нити G и для установления резонанса служило следующее приспособление. Широкая трубка E внизу имела более узкое горло D, внутри которого помещалась передвигаемая вертикально латунная трубка C, фиксируемая винтом P. Трубка C внизу имела зажим B, щеки которого прижимались друг к другу латунной пружиной F. Припаянная горизонтально к нижнему краю одной из щек поперечная проволочка обеспечивала точность зажима подвешивающей нити на строго определенной высоте. На стерженьке S на высоте промежутка между катушками A_1 и A_2 были укреплены два зеркальца, изготовленные из покровных стекол для микроскопа, которые отражали пучок света на шкалу, располагавшуюся на расстоянии 45 *см*.

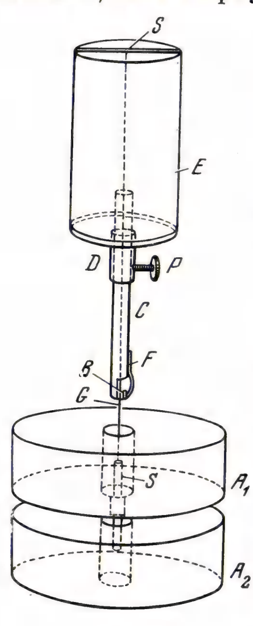


Рис. 4.

Катушки A_1 и A_2 включались параллельно и имели столько витков, что обеспечивали переменное поле около 50 *гс* при подключении без балластного сопротивления к зажимам имевшегося у нас генератора переменного тока с напряжением около 120 *в*.

Еще одна окружающая описанный аппарат вертикальная катушка радиусом около 1 *м*, питаемая от аккумуляторов, служила для компенсации вертикальной составляющей магнитного поля Земли.

§ 5. *Опыты*. Прежде чем излагать ход опытов, мы должны рассмотреть, какие мешающие эффекты могут встретиться при проведении опытов.

1. На концах стерженька S возникают переменные полюсы. На них действует горизонтальная составляющая магнитного поля Земли, вследствие чего с частотой питающего тока появляется переменный вращательный момент, имеющий горизонтальное направление. Соответствующие этому вращательному моменту колебания вокруг горизонтальной оси не достигали заметной величины в наших опытах («эффект 1»).

2. При хаотическом расположении ферромагнитных кристаллов в стерженьке (в соответствии с выводами П. Вейсса о природе ферромагнетизма) следует ожидать, что некоторые кристаллы расположены так, что их нельзя перемагничивать переменным полем. Это означает появление по-

стоянного магнитного момента, который при хаотичности расположения кристаллов с большой вероятностью может обладать значительной горизонтальной составляющей, которая вместе с неизбежной горизонтальной составляющей переменного магнитного поля может возбуждать переменный вращательный момент вокруг вертикали с фазой, совпадающей с фазой питающего тока («эффект 2»).

3. Ось, вокруг которой стерженек совершает свои крутильные колебания, точно не совпадает с осью переменной намагниченности стерженька. Поэтому постоянное горизонтальное магнитное поле должно возбуждать крутильные колебания стерженька. Фаза вращательного момента, возбуждающего эти колебания, совпадает с фазой намагниченности и потому также (при сильных намагничивающих токах) почти совпадает с фазой питающего тока («эффект 3»).

Легко заметить, что возбуждаемые в стерженьке токи Фуко не могут иметь существенного значения для нашего опыта. Эти токи вызывают только некоторое замедление перемагничивания стерженька [2].

Кроме названных выше — насколько мы можем видеть — не существует других мешающих эффектов, которые обладали бы частотой питающего тока, т. е. испытывали бы в наших опытах резонансное усиление. Поэтому они, как следует из дальнейшего, не могли сказываться в наших опытах.

Когда катушки A_1 и A_2 включались в сеть переменного тока, световой зайчик на шкале оставался абсолютно неподвижным, если только действующая длина нити не выбиралась так, чтобы наступал резонанс между крутильными колебаниями стерженька и переменным магнитным полем. Эта резонансная область при эффективной длине нити около 8 *см* составляла примерно 1 *мм*. Чтобы легче находить разонансное положение зажимных щек B, чтобы иметь уверенность, что мы получили основную, а не высшую гармонику поля, и, наконец, чтобы достаточно точно измерять момент инерции колеблющегося стерженька, мы пользовались следующим приемом.

Мы выдвигали из катушек узел подвески вместе со стерженьком и прикрепляли сургучом на нижнем конце стерженька S горизонтальный поперечный стержень из меди с моментом инерции 10,7, тогда как момент инерции стерженька S относительно его геометрической оси был равен 0,0045. Отсюда следует, что после прикрепления поперечного стержня система совершает крутильные колебания с периодом в $\sqrt{\frac{10,7}{0,0045}} = 48,8$

[2] Кроме того, несущественность токов Фуко была доказана контрольным экспериментом, выполненным с медным стерженьком вместо железного.

раз больше, чем без поперечного стержня. Следовательно, если мы устанавливали зажимы так, чтобы частота с поперечным стержнем составляла около 1 *гц*, то без него эта частота равнялась 48,8 *гц*, что почти совпадает с частотой переменявшегося переменного тока. Таким путем сначала легко можно было находить резонанс. Если затем после вдвигания железного стерженька производилась точная установка на резонанс, то фактически действующий в опытах момент инерции измерялся по частоте тока, а после повторного извлечения стерженька S определялся по собственной частоте колебаний с подвешенным горизонтальным стержнем из меди. Если частота тока (измеренная резонансным частотомером) была равна 46,2 *гц*, частота колебаний с подвешенным стержнем 1,14 *гц*, то эффективный момент инерции Q стерженька S составлял

$$Q = 10{,}7\left(\frac{1{,}14}{46{,}2}\right)^2 = 0{,}0070,$$

т. е. был значительно больше вычисленного из геометрических соображений момента инерции $Q = 0{,}0045$. Само собой разумеется, причина здесь в том, что колебания стерженька происходили не точно вокруг его геометрической оси.

Когда включение переменного тока и установка стерженька на резонанс производились без компенсации магнитного поля Земли, крутильные колебания цилиндрика достигали такой величины, что световое пятно на шкале расширялось до 3 *см* (при расстоянии до шкалы 45 *см*). Ширина светового пятна на шкале в дальнейшем всегда будет называться «удвоенным отклонением».

Сначала оказалось, что «эффект 2», т. е. вызванные постоянной горизонтальной намагниченностью колебания, не играет никакой роли. В самом деле, удвоенное отклонение не изменялось, когда изменением наклона оси катушек A_1 и A_2 с помощью винтов в опорах треножника в стерженьке S возбуждалось переменное магнитное поле с горизонтальной составляющей.

В противоположность этому «эффект 3», т. е. возникновение вращательных моментов вследствие эксцентричного положения магнитных полюсов, был весьма заметным. Удвоенное отклонение изменялось сразу, как только к катушкам подносили постоянный магнит; кроме того, удвоенное отклонение изменялось весьма существенно, если узел подвеса вместе со стерженьками поворачивался вокруг вертикали («азимутальная чувствительность» эффекта).

Этот «эффект 3», как и вообще азимутальная чувствительность наблюдаемого эффекта, должен исчезнуть, если устранить магнитное поле Земли с помощью компенсирующей катушки. Геометрическая установка компенсирующей катушки и определение силы тока, необходимой для ком-

пенсации, производились с помощью земного индуктора. После компенсации магнитного поля Земли оставалось хорошо воспроизводимое удвоенное отклонение 4,5 *мм*, но его зависимость от азимута полностью исчезала.

Если полученный таким образом эффект был бы тем эффектом, который следует из электронной теории, то фаза возбуждаемого вращательного момента совпадала бы с фазой производной вектора намагниченности $(d\boldsymbol{J}/dt)$ и, следовательно, была бы перпендикулярна фазе намагниченности $\boldsymbol{J}$. Так как переменный вращательный момент, названный выше «эффектом 3», имеет фазу $\boldsymbol{J}$ и создается при наложении горизонтального поля, то в соответствии со сказанным, если наблюдаемый нами эффект будет действительно иметь фазу $(d\boldsymbol{J}/dt)$, наблюдаемое удвоенное отклонение никогда не исчезнет при приближении к установке постоянного магнита или при изменении компенсирующего тока. Это оказалось правильным.

Далее, теоретически ожидаемый эффект должен зависеть от силы питающего тока таким же образом, как и намагниченность. Этот вывод при проверке также подтвердился.

Сравним теперь величину экспериментально найденного эффекта с теоретической. Принимая намагниченность железа при насыщении равной 1200 и учитывая, что объем стерженька S равен 0,16, получаем

$$J_s = 192.$$

При непосредственном наблюдении затухания крутильных колебаний в приложенном переменном поле получилось

$$k = 0{,}533.$$

Поскольку далее

$$Q = 0{,}0069,$$

из формулы (15) получается

$$|\alpha| = 0{,}0036.$$

При расстоянии до шкалы 45 *см* для двойного отклонения, таким образом, получаем

$$4|\alpha| \cdot 45 = 0{,}65,$$

в то время как на опыте мы нашли 0,45 *см*.

По этому поводу надо прежде всего заметить, что вычисленное теоретически значение дает оценку верхней границы эффекта, главным образом потому, что перемагничивание происходит не мгновенно, как это предполагалось в вычислении. Вследствие размагничивающего действия полюсов магнитное поле в катушке должно быть сравнительно большим, чтобы на-

магниченность при изменении направления принимала сразу же постоянное значение.

§ 6. *Определение фазы*[3]. Мы видели, что вращательный момент на четверть периода отличается по фазе от переменного намагничения. Далее, из § 3 следует, что путем сравнения фазы эффекта (P_1) с фазой переменного тока (P_2) мы сможем решить вопрос о том, действительно ли электроны, движущиеся вокруг молекул железа, являются отрицательными. Мы попытались сделать это следующим путем.

Лампа накаливания с отдельной нитью, применявшаяся для считывания шкалы, подсоединялась к источнику переменного тока параллельно катушке с железным сердечником. Когда затем подносили постоянный магнит к лампе, накаленная нить под действием переменных электромагнитных сил приходила в движение, так что наряду с колебаниями, обусловленными вибрацией зеркала, изображение совершало колебания вследствие движения нити лампы.

Наблюдая теперь увеличение или уменьшение амплитуды колебания изображения в результате добавления этого последнего колебания, мы могли сравнить фазу P_1 с фазой новых колебаний. Эта последняя определена фазой светящейся нити, которая, в свою очередь, зависела от фазы тока в ней, в то время как разность между этой фазой и P_2 определялась самоиндукцией катушки. Следовательно, можно было найти фазы P_1 и P_2.

К сожалению, после завершения наших экспериментов и отъезда одного из нас из Берлина было обнаружено, что при осуществлении этого метода была допущена ошибка, так что мы должны рассматривать эту часть нашего исследования неудавшейся. Однако отрицательный знак заряда электронов, движущихся в атомах, остается весьма вероятным вследствие согласия между величиной наблюдаемого эффекта, с одной стороны, и значением, которое мы вычислили для него, используя отношение заряда к массе (e/m), для отрицательных электронов, с другой.

§ 7[4]. *Более точные количественные опыты*. Описанные до сих пор опыты давали вполне удовлетворительное количественное подтверждение теории. Однако хотелось улучшить количественную сторону опытов. Поле катушек было слишком слабым, чтобы при сравнительно малой длине стерженька обеспечивать почти мгновенное перемагничивание его, как мы предполагали в теории. Кроме того, декремент затухания определялся с небольшой точностью. Наконец, можно сомневаться, действительно ли причины затухания правильно описываются в уравнении (8) (линейным) членом $P\dot{\alpha}$.

[3] § 6 вставлен из английского варианта статьи, в котором он написан заново в связи с ошибкой, отмеченной Г. А. Лоренцом. Исправлена и последняя фраза § 5 (см. стр. 378).— *Прим. ред.*

[4] В немецком тексте это был § 6. — *Прим. ред.*

Прежде всего, чтобы добиться быстрого перемагничивания, мы заменили две катушки A_1A_2 одной-единственной катушкой длиною 62 *см* (около 100 витков на 1 *см* длины); эта катушка в наших опытах (сила тока 1,45 *а*) создавала в середине поле с амплитудным значением 260 *гаусс* (и, значит, на конце — поле с амплитудой 130 *гаусс*). Далее, чтобы уменьшить размагничивающее действие полюсов, мы использовали железный стерженек длиной 15 *см* и диаметром 0,17 *см*. Для исключения зависимости результата от измерения декрементов затухания и от предположений о законе затухания мы определяли резонансную кривую, т. е. зависимость $|\alpha|$ от частоты переменного тока при фиксированной длине нити. Зеркало прикреплялось к тонкостенной стеклянной трубке, приклеенной к нижнему торцу стерженька, и несколько выступало из катушки.

Зависимость максимальной амплитуды $|\alpha|$ от применяемой частоты n получаем из соотношения (13) и уравнения (8а):

$$|\alpha| = \frac{4\lambda}{\pi} \frac{J_s}{\sqrt{(4\pi Q\nu)^2 + P^2}}. \qquad (16)$$

Здесь λ — постоянная, которая согласно теории должна быть равна $2\mu/\varepsilon = 1{,}13\cdot 10^{-7}$, J_s — магнитный момент намагниченного до насыщения стерженька, Q — момент инерции, определяющий крутильные колебания стерженька, P — коэффициент затухания, входящий в дифференциальное уравнение (8а), ν — разность между применяемой частотой n и резонансной частотой n_0. При выводе формулы (16) и уравнения (8а) предполагалось, что ν/n_0 и P — малые величины, квадратами которых можно пренебрегать; это предположение при большой остроте нашего резонанса хорошо выполняется.

Определив из опыта $|\alpha|$ как функцию ν, после исключения величины P, не представляющей для нас интереса, можно найти λ. Исключение P проще всего производится с помощью соотношения, справедливого для резонансной амплитуды:

$$|\alpha|_{\text{макс}} = \frac{4\lambda}{\pi} \frac{J_s}{\sqrt{P^2}}. \qquad (16а)$$

Разрешая, после исключения P, это соотношение относительно λ, получаем

$$\lambda = \pi^2 \frac{Q}{J_s} |\alpha|_{\text{макс}} \nu \sqrt{\frac{b^2}{1-b^2}}, \qquad (17)$$

где сделана подстановка

$$b = \frac{|\alpha|}{|\alpha|_{\text{макс}}}.$$

Если резонансная кривая снята, то формула (17) дает значение λ для каждой ординаты $|\alpha|$. Если это значение или выражение $\nu\sqrt{\frac{b^2}{1-b^2}}$ окажется постоянным, то тем самым будет доказано, что затухание правильно учитывается в уравнении (8а) линейным членом.

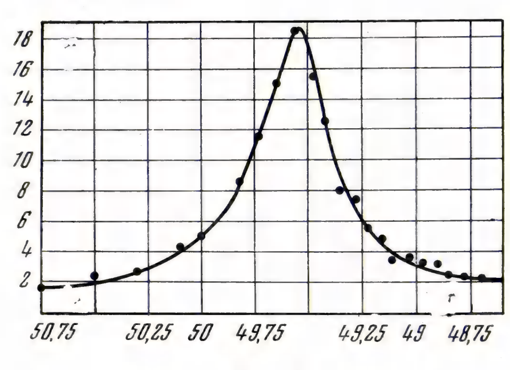


Рис. 5.

Изменение и измерение частоты $n = n_0 + \nu$ производилось так. Применявшийся переменный ток получался от установленного в подвале генератора переменного тока, приводившегося в действие мотором постоянного тока, питаемым от аккумуляторной батареи. Параллельно обмотке возбуждения этого мотора мы включали находившееся в экспериментальной комнате регулируемое сопротивление; с помощью его мы могли по желанию менять в известных пределах возбуждающий ток мотора и тем самым число его оборотов, а также частоту получаемого переменного тока. Ток, протекавший через регулируемое сопротивление, контролировался амперметром, показания которого при прочих фиксированных условиях были функцией частоты получаемого переменного тока. Кроме того, мы использовали резонансный частотомер, позволявший точно фиксировать ряд значений частоты (45, 45,5, 46 и т. д. до 55). Промежуточные значения частоты интерполировались с помощью упомянутого амперметра.

Амплитуда крутильных колебаний стерженька снова измерялась объективно с помощью светового указателя, который для обеспечения большей точности имел теперь длину 145 *см*. На рис. 5 показана наиболее тщательно снятая резонансная кривая, а именно изображена ширина полоски света (в миллиметрах шкалы), обусловленной колебаниями, как функция частоты.

Для проверки формулы (17) может служить таблица, составленная на основе изображенной выше кривой (см. таблицу).

Из последнего столбца этой таблицы видно, что вплоть до отклонения, меньшего 7 *мм*, кривая достаточно хорошо соответствует теории, так как величина $\nu\sqrt{\frac{b^2}{1-b^2}}$ оказывается примерно постоянной. Тем самым оправдывается введение линейного затухания. При переходе к еще меньшим ординатам эта величина, по-видимому, быстро убывает. Однако следует

Таблица

Ордината	28 ν	b	$\sqrt{\frac{b^2}{1-b^2}}$	$28\,\nu\sqrt{\frac{b^2}{1-b^2}}$
15	2,55	0,812	1,32	3,36
12	4,25	0,649	0,853	3,63
9	6,2	0,488	0,560	3,46
7	8,2	0,380	0,413	3,38
5	11,3	0,271	0,280	3,18
4	13,7	0,217	0,222	3,04
3	17,3	0,163	0,165	2,68

заметить, что такие малые отклонения уже нельзя было определять с достаточной уверенностью. При этом положении вещей представляется оправданным брать для вычисления только четыре первых указанных в таблице значения ординат. Из них мы получаем среднюю величину

$$\nu\sqrt{\frac{b^2}{1-b^2}} = 0{,}128.$$

Далее кривая дает

$$|\alpha|_m = \frac{18{,}5}{1450{,}4} = 0{,}320 \cdot 10^{-2}.$$

Момент инерции нашей колеблющейся системы определялся по влиянию, которое оказывало на собственную частоту добавление малого точно известного дополнительного момента инерции. Собственная частота с дополнительным моментом инерции снова определялась по резонансной кривой. Было получено [5]

$$Q = 0{,}0126.$$

Наконец, для объемного интеграла намагниченности стерженька при насыщении, принимая плотность намагниченности при насыщении равной 1260, находим значение

$$J_s = 458.$$

[5] Следует отметить, что без стеклянной трубки и зеркальца вычисленный момент инерции Q стерженька, если бы его форма была строго цилиндрической, был бы равен 0,0102.

С этими данными из формулы (17) получаем:

$$\lambda = 1{,}11 \cdot 10^{-7},$$

в хорошем согласии с теоретическим значением $1{,}13 \cdot 10^{-7}$. Правда, такое совпадение может быть случайным, так как нашим измерениям надо приписывать точность около 10%; тем не менее доказано, что описанный в начале статьи результат теории кругового движения электронов подтверждается опытом количественно, по крайней мере приближенно.

Описанные опыты были выполнены в Имперском физико-техническом институте. Мы особенно благодарим Варбурга и Гумлиха, а также остальных коллег за их постоянное любезное содействие.

Английский перевод статьи (слегка измененный) опубликован в Proceedings Akademie van Wetenschappen (Amsterdam), 1916, XVIII, 696—711.

Как отмечалось (стр. 374), в немецком тексте статьи была допущена ошибка, отмеченная Лоренцом. Поэтому в английском переводе, опубликованном в Голландии, был вставлен новый § 6. Этот параграф и помещен вместо соответствующей части текста (стр. 164—166 немецкого оригинала) в русский перевод. Для полноты опущенная часть немецкого текста приводится здесь вместе с заметкой Эйнштейна, в которой он исправляет ошибку.

Голландский перевод опубликован в Verslag. Akademie van Wetenschappen (Amsterdam), ser. 4, 1915, 23, 1449—1464.

Из § 5 немецкого варианта статьи

Из упомянутого ранее факта, что наблюдаемое удвоенное отклонение минимально при исчезающем постоянном горизонтальном магнитном поле, следует, что фаза остающегося после компенсации магнитного поля Земли — вращательного момента, действующего на стерженек, перпендикулярна фазе намагниченности J. Это соответствует равенству (5). Поэтому приходилось еще определять *знак* эффекта; для этого применялся следующий способ.

Световой указатель освещался лампой накаливания с ненапряженной металлической нитью; лампа была подключена к источнику переменного тока параллельно с парой катушек. Когда к лампочке подносили постоянный магнит, то под действием электрических сил он начинал колебаться, в результате чего на шкале возникали колебания светового зайчика, которые накладывались на колебания зайчика вследствие крутильных колебаний. Знак эффекта определялся путем следующих двух измерений.

1. Лампочка и катушки питались постоянным током, причем в электрической схеме опыта ничего не менялось; когда южный полюс магнита приближался к лампочке спереди, то отклонение светового пятна на шкале было положительным. Одновременно в катушках возникало поло-

жительное, т. е. направленное вниз, магнитное поле (см. рис. 6).

2. Когда катушки и лампочка питались переменным током, то приближение южного полюса к лампочке спереди вызывало *уменьшение* удвоенного отклонения, которое можно было доводить почти до исчезновения.

Нить лампы накаливания
S
Шкала
Положительное отклонение
N
Положительное направление вращения
Зеркальце на стерженьке

Рис. 6.

Отсюда определить знак проще всего можно с помощью нижеследующей фазовой диаграммы (рис. 7). Ток через лампочку вследствие значительной самоиндукции катушек опережает по фазе ток катушек почти на 90°; при этом ток через лампочку считался положительным, если его направление было таким, что (при приближении южного полюса спереди) он сдвигал нить лампочки в сторону, соответствующую положительному отклонению на шкале, а ток через катушку считался положительным, если он создавал поле, направленное вниз. Так как нить в лампочке не закреплена и, следовательно (при малом трении), обладает значительно меньшей собственной частотой, чем переменный ток, то фаза колебаний нити противоположна фазе тока через нить. Поскольку фаза колебаний нити, согласно опыту, отклоняется больше чем на 90° от фазы крутильных колебаний, т. е. и от фазы вращательного момента, обязанного исследуемому эффекту, отсюда следует, что фаза последнего изображается сплошной, а не пунктирной, противоположно направленной стрелкой диаграммы.

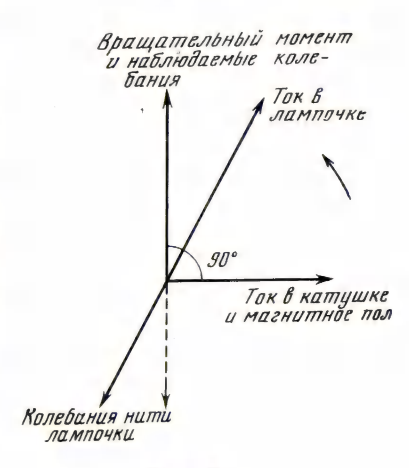


Рис. 7.

Тем самым доказано, что вращательный момент эффекта пропорционален величине $d\boldsymbol{J}/dt$, а не $-d\boldsymbol{J}/dt$, т. е. что эффект создается электроотрицательными циркулирующими частицами, а не положительными.

ИСПРАВЛЕНИЕ К НАШЕЙ С В. де ГААЗОМ РАБОТЕ „ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТОКОВ АМПЕРА“*

Г. А. Лоренц в своем письме обратил мое внимание на ошибку в диаграмме на рис. 7. А именно: стрелка, направленная вверх, конечно, правильно изображает фазу вращательного момента искомого эффекта. Но неверно, что в случае резонанса эта фаза совпадает с фазой колебания, вызываемого этим вращательным моментом [угол α в уравнении (8а)]. Действительно, в случае точного резонанса фаза α в соответствии с уравнением (8а) отставала бы на $\pi/2$ от фазы возбуждающего вращательного момента и, значит, на диаграмме (см. рис. 7) совпадала бы с фазой тока через катушки. Так как нельзя утверждать, что резонанс был точным, то фаза α может отклоняться от фазы тока через катушки на малый угол (примерно до $\pi/4$) в сторону опережения или запаздывания. Результирующая фаза α образует с фазой колебания нити тупой угол. Она *может*, как показал опыт, отклоняться от последней фазы на угол, мало отличающийся от π. Однако, несмотря на ошибку в рукописи работы, результат, утверждающий, что фаза вращательного момента изображается стрелкой, направленной вверх, а не вниз, — остается в силе. Доказательство, конечно, было бы изящнее и нагляднее при последовательном включении токовой катушки и нити лампочки.

Поступила 10 мая 1915 г.

---

* *Berichtigung zu meiner gemeinsam mit Herrn W. J. de Haas Veröffentlichen Arbeit «Experimenteller Nachweis der Ampèreschen Molekularströme»*. Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1915, 17, 203.

ЗАМЕЧАНИЕ К НАШЕЙ РАБОТЕ[1] „ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТОКОВ АМПЕРА“*

(Совместно с В. де Гаазом)

Недавно мы получили от коллеги Берлинера две заметки С. Дж. Барнета, опубликованные в номерах журнала Science от 30 июля и 1 октября 1915 г. Из них ясно вытекает, что еще Максвелл пришел к мысли об исследовании гироскопических свойств магнитов, чтобы проверить этим способом гипотезу Ампера. Барнет пишет: «Опыт, который я недавно описывал в этом журнале, можно рассматривать как видоизменение давнего опыта Максвелла, по-видимому, первым пришедшего к мысли, что магнит должен обладать свойствами волчка, если токи Ампера в нем в самом деле имеют материальную природу, как предполагает современная теория».

Барнет начал свои опыты уже шесть лет назад и теперь сообщает, что они привели к положительному результату. Он поставил задачу обнаружить магнито-пондеромоторные силы, возникающие в железном стержне при его быстром вращении. Экспериментально это несравненно труднее, чем поставленная нами задача обнаружения вращательных моментов, возникающих при изменении намагничивания. Опыты Барнета и наши счастливым образом взаимно дополняют друг друга.

Поступила 15 ноября 1915 г.

---

* *Notiz zu unserer Arbeit «Experimenteller Nachweis der Ampèreschen Molekularströme».* (Mit W. J. de Haas) Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1915, 17, 420.

[1] Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1915, 17, 152—170. (Статья 40).

42

ПРОСТОЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ДЛЯ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТОКОВ АМПЕРА *

Ниже описывается простой опыт, который может служить лекционной демонстрацией доказательства молекулярных токов Ампера. Он представляет собой вариант опытов, выполненных мною совместно с де Гаазом [1].

Необходимо обнаружить (кажущийся) вращательный момент, приобретаемый железным стерженьком при его перемагничивании вследствие того, что орбиты электронов изменяют ориентацию. Главная трудность для простой демонстрации этого эффекта заключается в том, что чисто магнитные силы, действующие на стерженек в намагничивающем поле, очень велики по сравнению с силами, которые надо измерить. Чтобы по возможности уменьшить эту трудность, стерженек должен подвергаться действию магнитного поля не *длительно*, а только по мере надобности в течение такого короткого времени (около $^1/_{1000}$ секунды), чтобы происходила только перемена знака *остаточной* намагниченности.

Применявшаяся для этого установка в ее последнем варианте изображена (в вертикальном разрезе) на рис. 1. Исследуемый железный стерженек S (диаметром 1,4 *мм* и длиной около 10 *см*) с приклеенным посередине зеркальцем подвешивается на кварцевой нити длиной несколько сантиметров и диаметром около 10 *мк*. Эта кварцевая нить вверху приклеивается к медному стержню с поворотной головкой, проходящей через центр пробки, которая держится на трении. Пробка вставляется в деревянную насадку R' к картонному трубчатому каркасу катушек R, укрепленному

* *Ein einfaches Experiment zum Nachweis der Ampereschen Molekularströme.* Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1916, **18**, 173—177. (Доложено на заседании Немецкого физического общества 25 февраля 1915 г.)

[1] A. Einstein, W. de Haas. Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1915, **17**, 152 (Статья 40). Между тем Барнету [S. Barnett. Phys. Rev., (2), 1915, **6**, 171] удалось реализовать эффект, обратный описываемому здесь.

на доске H, снабженной опорными винтами. На каркасе расположены две (включенных последовательно) катушки Σ, вместе насчитывающие около 4000 витков; между катушками оставлено место для стеклянного окошка (на чертеже не показано), через которое проходит световой луч, служащий для (объективного) наблюдения колебаний стерженька.

Последовательно с парой катушек Σ включается конденсатор емкостью 2 *мкф*. Этот открытый электрический контур через переключатель и омическое сопротивление от 500 до 1000 *ом* (предотвращающее электрические колебания) присоединяется к источнику постоянного тока напряжением 120 *в*. При переключении конденсатор перезаряжается, причем в катушках Σ на короткое время возбуждается магнитное поле, изменяющее знак остаточной намагниченности стерженька. Разумеется, необходимо еще устройство для компенсации земного магнитного поля, например магнит, передвигаемый в горизонтальном направлении на высоте зеркальца.

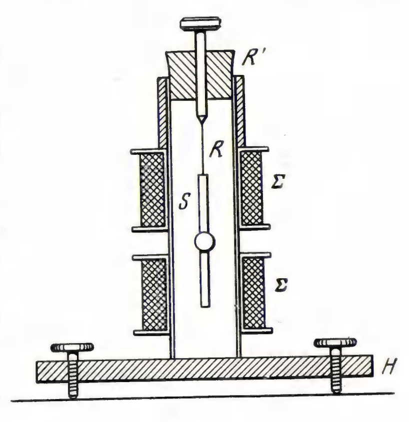


Рис. 1.

Опыт производится следующим образом. Сначала мы компенсируем полностью земное магнитное поле так, что положение покоя стерженька при обоих направлениях его намагниченности в точности то же самое. (То, что этого нельзя достигнуть сразу, объясняется тем, что магнитные полюсы стерженька никогда точно не лежат на оси вращения, и земное поле обычно создает вращательный момент, который должен самым тщательным образом устраняться.)

После этого, поднося на время маленький магнит, сообщаем стерженьку вращательные колебания, при выбранных условиях (период колебания от 1 до 2 секунд) легко наблюдаемые визуально с помощью светового пятна. Теперь при каждом прохождении светового пятна через положение равновесия начнем переключать коммутатор, так что стерженек получает вращательный импульс, вызываемый исследуемым эффектом, в те моменты, когда скорость его вращения максимальна. В результате мы получим легко наблюдаемое усиление или ослабление колебаний. Легко также продемонстрировать, что знак эффекта, как и порядок величины его, соответствует теории.

Необходимо обратить внимание еще на следующие обстоятельства. Существенно, чтобы точка подвеса стерженька находилась по возможности точно на главной оси инерции (оси наименьшего момента инерции). Если

этого не будет, то горизонтальные сотрясения аппарата, переходя во вращательные колебания стерженька, будут очень сильно мешать эффекту. Если же стерженек тщательно центрирован, то опыт хорошо удается без специальной подвески для устранения сотрясений аппарата; для этого последний можно устанавливать, например, на кронштейне, прикрепленном к стене.

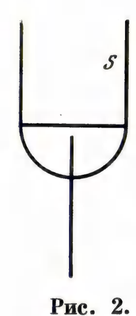


Рис. 2.

Чем хуже центрирован стерженек, тем чувствительнее данная установка к колебаниям земного поля и тем труднее компенсировать земное поле достаточно полно.

Достаточно точное подвешивание стерженька по центру вначале сталкивалось с большими трудностями, в преодолении которых мне любезно оказал помощь г-н Егер. В конце концов к цели привел следующий прямо-таки забавный метод. Стерженек зажимается вертикально (не жестко!) на штативе так, что конец, за который он подвешивается, перевернут вниз. Вертикально под ним, также в перевернутом положении, прикрепляется к штативу соответственно пробка с медной булавкой и кварцевая нить, причем высота тщательно подбирается так, чтобы поднятая (увлажненным пальцем) вверх по прямой линии кварцевая нить уже не касалась плоского торца стерженька (рис. 2). С помощью газовой горелки, сделанной из вытянутой стеклянной трубки, небольшим пламенем нагревается конец S, пока к нему не прилипнет подносимый снизу на пальце кусочек канифоли. Канифоль плавится и под действием капиллярных сил образует совершенно симметричную каплю. Если теперь ввести в нее снизу кварцевую нить, она смачивается канифолью и втягивается капиллярными силами в глубь капли до предела и, значит, автоматически центрируется. Теперь стоит только охладить стерженек, и подвес готов. Зеркальце (площадью 3 *мм*^{2}), изготовленное из покровного стекла для микроскопа, приклеивается к стерженьку восковым клеем.

Следует далее заметить, что действующие на стерженек вращательные моменты, возбуждаемые чисто магнитным способом вследствие невертикальности и асимметрии поля катушек в сочетании с асимметрией стерженька, не могут быть приняты за исследуемый эффект. В самом деле, поскольку при каждом переключении как поле, так и магнитные полюсы преобретают противоположный знак по сравнению с предшествующим переключением, то результирующий вращательный момент будет все время иметь один знак и, значит, не будет приводить к систематическому усилению или ослаблению колебаний. Впрочем, если эти вращательные моменты будут заметными, их легко устранить регулировкой опорных винтов.

Наконец, надо указать еще на одно обстоятельство, над которым поначалу мне пришлось ломать голову. Эффект, требуемый теорией, до-

статочно велик, чтобы его можно было обнаружить при однократном переключении, начиная с состояния покоя стерженька. Однако в этом случае всегда наблюдается лишь довольно быстрое дрожание стерженька, без заметных крутильных колебаний. Простое рассуждение показывает, что это происходит вследствие эксцентричности подвеса стерженька. Именно, возникает вращательное колебание почти вокруг главной оси инерции, направление которого определяется не кручением нити, а весом стерженька [2].

Выражаю большую благодарность коллегам Егеру и Орлиху, первому за его дружеское содействие, второму за изготовление описанной выше специальной катушки. Опыт был впервые поставлен с любезного разрешения Варбурга в Имперском физико-техническом институте.

---

[2] Этот вид колебаний удобно наблюдать на длинном, не очень узком теле, подвешиваемом несимметрично, например, на ножницах, ручка которых подвешивается на нити. Если их слегка ударить в точке подвеса перпендикулярно плоскости лезвий, то наступает рассматриваемое здесь движение.

43

ИСПУСКАНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ ПО КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ*

Когда Планк 16 лет назад создал квантовую теорию, установив свою формулу излучения, он шел следующим путем. Он вычислил среднюю энергию $\overline{E}$ резонатора как функцию температуры по новым, предложенным им основным правилам квантовой теории и затем определил отсюда плотность излучения ρ как функцию частоты ν и температуры, пользуясь выведенным им из электродинамики соотношением между плотностью излучения и энергией резонатора $\overline{E}$:

$$\overline{E} = \frac{c^3\rho}{8\pi\nu^2}. \tag{1}$$

Его вывод отличался беспримерной смелостью, но нашел блестящее подтверждение. Подтвердилась не только сама формула излучения и найденное из нее значение элементарного кванта, но и значение $\overline{E}$, вычисленное позднее с помощью квантовой теории в исследованиях по удельной теплоемкости. Тем самым подтвердилось и выведенное чисто электродинамическим способом соотношение (1). Однако никого не удовлетворяло, что рассмотрение на основе электродинамики и механики, приводящее к соотношению (1), противоречит основной идее квантовой теории; неудивительно, что и сам Планк, и все теоретики, занимающиеся изучением материи, беспрестанно старались придать теории такой вид, чтобы она покоилась на непротиворечивых предпосылках.

С тех пор как предложенная Бором теория спектров добилась своих замечательных успехов, вряд ли можно сомневаться в том, что основная идея квантовой теории должна быть сохранена. Таким образом, единство

* *Strahlungs-Emission und-Absorption nach der Quantentheorie.* Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1916, 18, 318—323.

Strahlungs-Emission und -Absorption nach der Quantentheorie;

von A. Einstein.

(Eingegangen am 17. Juli 1916.)

Als PLANCK vor 16 Jahren die Quantentheorie ins Leben rief, und seine Strahlungsformel aufstellte, schlug er folgenden Weg ein. Er berechnete die mittlere Energie $\overline{E}$ des Resonators in Funktion der Temperatur nach von ihm neu aufgestellten. quantentheoretischen Grundsätzen und bestimmte dann hieraus die Strahlungsdichte ϱ in Funktion der Frequenz ν und der Temperatur, indem er auf elektromagnetischem Wege die Beziehung zwischen Strahlungsdichte und Resonatorenergie $\overline{E}$ aufstellte:

$$\overline{E} = \frac{c^3 \varrho}{8\pi \nu^2}. \qquad 1)$$

Seine Ableitung war von beispielloser Kühnheit, fand aber glänzende Bestätigung. Es bestätigte sich nicht nur die Strahlungsformel selbst und der aus derselben berechnete Wert des Elementarquantums, sondern auch der für $\overline{E}$ quantentheoretisch berechnete Wert durch die späteren Untersuchungen über die spezifische Wärme. Es bestätigte sich somit auch die auf rein elektromagnetischem Wege gewonnene Gleichung 1). Unbefriedigend blieb es aber, daß die elektromagnetisch-mechanische Betrachtung, welche zu 1) führt, mit der Grundidee der Quantentheorie nicht vereinbar ist, und es ist nicht verwunderlich, wenn PLANCK selbst und alle Theoretiker, die sich mit der Materie befassen, unaufhörlich bemüht sind, die Theorie so umzugestalten, daß sie auf widerpruchsfreien Voraussetzungen beruht.

Seit die BOHRsche Theorie der Spektra ihre großen Erfolge erzielt hat, scheint es nicht zweifelhaft zu sein, daß die Grundidee der Quantentheorie festgehalten werden muß. Es scheint also die Einheitlichkeit der Theorie dadurch hergestellt werden zu müssen, daß die elektromagnetisch-mechanischen Betrachtungen, welche PLANCK zu der Gleichung 1) führten, durch quantentheoretische Betrachtungen über die Wechselwirkung von

Первая страница статьи А. Эйнштейна «Испускание и поглощение излучения по квантовой теории»

теории, по-видимому, должно быть установлено так, чтобы рассмотрение с помощью электродинамики и механики, приведшее Планка к соотношению (1), заменить квантово-теоретическими соображениями о взаимодействии между веществом и излучением. Стремясь к этому, я пришел к следующему выводу, который говорит сам за себя благодаря своей простоте и общности.

§ 1. Резонатор Планка в поле излучения

Поведение монохроматического резонатора в поле излучения в соответствии с классической теорией легко представить себе, пользуясь следующим методом рассуждений, впервые примененным в теории броуновского движения. Предположим, что E — мгновенное значение энергии резонатора; будем искать энергию по истечении некоторого времени τ, большого по сравнению с периодом колебаний резонатора, но все же настолько малого, чтобы относительное изменение E за время τ можно бы считать бесконечно малым. Можно различать два вида изменений энергии резонатора. Во-первых, изменение

$$\Delta_1 E = -AE\tau,$$

обусловленное спонтанным излучением; во-вторых, изменение $\Delta_2 E$, связанное с работой, совершаемой над резонатором электрическим полем. Это второе изменение возрастает с ростом плотности излучения, являясь «случайным» по величине и знаку. Рассуждение на основе электродинамики и статистики дает для среднего значения

$$\overline{\Delta_2 E} = B\rho\tau.$$

Постоянные A и B можно вычислить известным способом. Мы будем называть $\Delta_1 E$ изменением энергии вследствие спонтанного излучения, $\Delta_2 E$ — изменение энергии вследствие индуцированного излучения. Так как усредненное по большому числу резонаторов значение E не должно зависеть от времени, имеем

$$\overline{E + \Delta_1 E + \Delta_2 E} = \bar{E},$$

или

$$\bar{E} = \frac{B}{A}\rho.$$

Вычисляя для монохроматического резонатора A и B известным способом с помощью электродинамики и механики, в результате получаем соотношение (1).

Теперь мы проведем соответствующее рассмотрение на основе квантовой теории, не выдвигая специальных предположений о взаимодействующем с излучением объекте, который мы будем называть в дальнейшем «молекулой».

§ 2. Квантовая теория и излучение

Рассмотрим газ из одинаковых молекул, находящийся в статистическом равновесии с тепловым излучением. Пусть каждая молекула может находиться только в дискретных состояниях Z_1, Z_2 и т. д. со значениями энергии ε_1, ε_2 и т. д. Тогда известным способом, по аналогии со статистической механикой, или прямо из принципа Больцмана, или, наконец, из термодинамических соображений следует, что вероятность W_n состояния Z_n и, соответственно, относительное число молекул, находящихся в состоянии Z_n, составляет

$$W_n = p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}, \tag{2}$$

где k — известная постоянная Больцмана. Здесь p_n — статистический «вес» состояния Z_n, т. е. характерная для данного квантового состояния постоянная, не зависящая от температуры газа T.

Предположим теперь, что молекула может переходить из состояния Z_n в состояние Z_m, поглощая излучение определенной частоты $\nu = \nu_{nm}$, а из состояния Z_m в состояние Z_n — испуская излучение такой же частоты. Изменение энергии вследствие излучения при этом составит $\varepsilon_m - \varepsilon_n$. В общем случае это будет возможно для каждой комбинации двух индексов m и n. В тепловом равновесии относительно каждого из этих элементарных процессов должно существовать статистическое равновесие. Следовательно, мы можем ограничиться рассмотрением одного-единственного элементарного процесса, соответствующего одной определенной паре индексов (n, m).

В тепловом равновесии при поглощении излучения из состояния Z_n в состояние Z_m будет переходить в единицу времени столько же молекул, сколько из состояния Z_m в состояние Z_n при испускании излучения. Для этих переходов установим простые гипотезы, причем будем руководствоваться предельным случаем классической теории, кратко охарактеризованным выше.

Также и здесь мы будем различать два типа переходов.

а) *Спонтанное излучение.* Это переход из состояния Z_m в состояние Z_n с испусканием излучения с энергией $\varepsilon_m - \varepsilon_n$. Этот переход происходит без внешних воздействий. Едва ли можно представить себе, что он анало-

гичен чему-либо другому, кроме радиоактивного распада. Число переходов в единицу времени положим равным

$$A_m^n N_m,$$

где A_m^n — некоторая постоянная, принадлежащая комбинации состояний Z_m и Z_n, и N_m — число молекул в состоянии Z_m.

б) *Индуцированное излучение.* Индуцированное излучение обусловлено излучением, в котором находится молекула; оно пропорционально плотности излучения ρ соответствующей частоты. В случае резонатора оно может вызывать с равным успехом как уменьшение, так и приращение энергии; поэтому в нашем случае оно может вызывать как переход $Z_n \to Z_m$, так и переход $Z_m \to Z_n$. Число переходов $Z_n \to Z_m$ в единицу времени, таким образом, дается выражением

$$B_n^m N_n \rho,$$

а число переходов $Z_m \to Z_n$ — выражением

$$B_m^n N_m \rho,$$

где постоянные B_n^m, B_m^n относятся к комбинации состояний Z_n и Z_m.

В качестве условия статистического равновесия относительно переходов $Z_n \to Z_m$ и $Z_m \to Z_n$ получаем, таким образом, уравнение

$$A_m^n N_m + B_m^n N_m \rho = B_n^m N_n \rho. \tag{3}$$

С другой стороны, формула (2) дает

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{p_n}{p_m} e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}}. \tag{4}$$

Из уравнений (3) и (4) получаем

$$A_m^n p_m = \rho \left(B_n^m p_n e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - B_m^n p_m\right). \tag{5}$$

Здесь ρ есть плотность излучения той частоты ν, которое испускается или поглощается при переходах $Z_n \to Z_m$ или $Z_m \to Z_n$. Для этой частоты наше уравнение дает связь между T и ρ. Предполагая, что ρ при увеличении T неограниченно растет, мы должны положить

$$B_n^m p_n = B_m^n p_m. \tag{6}$$

Полагая далее для краткости

$$\frac{A_m^n}{B_m^n} = \alpha_{mn}, \tag{7}$$

мы получаем

$$\rho = \frac{\alpha_{mn}}{e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - 1}. \qquad (5а)$$

Это и есть соотношение Планка между ρ и T с неопределенными пока постоянными. Постоянные A_m^n и B_m^n можно было бы вычислить непосредственно, если бы в нашем распоряжении имелись электродинамика и механика, видоизмененные в смысле гипотезы квантов.

То обстоятельство, что α_{mn} и $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ могут зависеть не от особого свойства молекулы, а только от соответствующей частоты ν, вытекает из того, что плотность ρ должна быть универсальной функцией T и ν. Далее, из закона смещения Вина следует, что величина α_{mn} должна быть пропорциональна третьей, а $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ — первой степени ν. В соответствии с этим имеем

$$\varepsilon_m - \varepsilon_n = h\nu, \qquad (8)$$

где h означает постоянную.

Конечно, я охотно признаю, что три гипотезы, касающиеся спонтанного и индуцированного излучения, вовсе не становятся достоверными результатами оттого, что они ведут к формуле излучения Планка. Однако простота гипотез, общность и непринужденность рассмотрения, а также естественный переход к предельному случаю линейного осциллятора Планка (в смысле классической электродинамики и механики) позволяют мне считать весьма вероятным, что это рассмотрение станет основой будущих теоретических представлений. В пользу этой теории говорит также то, что принятый для спонтанного излучения статистический закон есть не что иное, как закон Резерфорда для радиоактивного распада, и что результат, выражаемый формулами (8) и (5а), тождествен второму постулату теории спектров Бора.

§ 3. Замечание к закону фотохимического эквивалента

Закон фотохимического эквивалента согласуется с нашим выводом следующим образом. Возьмем газ с такой низкой температурой, что тепловое излучение с частотой ν, дающее переходы из состояния Z_m в состояние Z_n, практически отсутствует.

В соответствии с формулами (2) и (5а) состояние Z_m будет очень редким по сравнению с состоянием Z_n, и мы будем предполагать, что вообще почти все молекулы газа находятся в состоянии Z_n. Пусть теперь кроме рассмотренного нами перехода $Z_m \to Z_n$ молекула может подвергаться еще «химическому» элементарному процессу, например, мономолекулярному рас-

паду. Далее предположим, что скорость этого распада велика по сравнению со скоростью (частостью) перехода $Z_m \to Z_n$.

Что будет происходить, если газ облучать излучением соответствующей частоты? Поглощая энергию излучения $\varepsilon_m - \varepsilon_n = h\nu$, молекулы постоянно будут переходить из состояния Z_n в состояние Z_m. Только самая незначительная часть этих молекул будет возвращаться в состояние Z_n благодаря спонтанному или индуцированному излучению. Намного больше таких молекул будет испытывать химический распад, в соответствии с предположением о большей скорости этого процесса. Тогда на одну распадающуюся молекулу практически будет поглощаться энергия излучения $h\nu$, как требует закон фотохимического эквивалента.

Существенно при этом, что поглощение света ведет к распаду молекулы не прямо, а через квантовое состояние Z_m. В соответствии с этим невозможно различить химически активное поглощение излучения от химически неактивного. Поглощение света и химический процесс являются самостоятельными процессами.

Поступила 17 июля 1916 г.

В этой работе высказаны идеи, которые впоследствии привели к возникновению и развитию электроники. В ней впервые были введены коэффициенты Эйнштейна A и B.

44

К КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ИЗЛУЧЕНИЯ*

Формальное сходство кривой распределения по длинам волн теплового излучения с законом распределения скоростей Максвелла слишком поразительно, чтобы оно могло долго оставаться нераскрытым. Действительно, уже В. Вин в важной теоретической работе, в которой он вывел свой закон смещения

$$\rho = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right), \tag{1}$$

пришел благодаря этому сходству к такому определению формулы излучения, которое сыграло в дальнейшем большую роль. Как известно, он вывел при этом следующую формулу:

$$\rho = \alpha\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \tag{2}$$

которая и сегодня считается правильной в качестве предельного закона для больших значений ν/T (формула излучения Вина). Сегодня мы знаем, что никакое рассмотрение, основанное на классической механике и электродинамике, не может привести к правильной формуле излучения и что классическая теория обязательно дает формулу Рэлея

$$\rho = \frac{k\alpha}{h}\nu^2 T. \tag{3}$$

Когда Планк в предположении о дискретных элементах энергии вывел в своем основополагающем исследовании формулу излучения

$$\rho = \alpha\nu^3 \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{4}$$

* *Zur Quantentheorie der Strahlung.* Mitt. Phys. Ges. (Zürich), 1916, Nr. 18, 47—62. Работа была опубликована также в «Physikalische Zeitschrift» (1917, 18, 121).

из которой как быстрое следствие развилась квантовая теория, рассуждение Вина, которое привело к уравнению (2), естественно, было забыто.

Недавно я нашел применение первоначальному рассмотрению Вина[1], основанному на главных положениях квантовой теории, к выводу формулы излучения Планка, в котором проявляется связь между максвелловской кривой и кривой распределения по длинам волн. Этот вывод заслуживает внимания не только благодаря своей простоте, но и в особенности потому, что он вносит некоторую ясность в непонятный нам еще процесс испускания и поглощения излучения веществом. Положив в основу некоторые гипотезы об испускании и поглощении излучения молекулами, понятные с точки зрения квантовой теории, я показал, что при температурном равновесии молекулы с состояниями, распределенными в смысле квантовой теории, находятся в динамическом равновесии с излучением Планка; таким путем формула Планка (4) получается поразительно простым и общим способом. Она получается из условия, что требуемое квантовой теорией распределение состояний внутренней энергии молекул должно определяться только поглощением и испусканием излучения.

Однако если принятые гипотезы о взаимодействии излучения и вещества верны, они должны давать больше, чем правильное статистическое распределение *внутренней* энергии молекул. При поглощении и испускании излучения имеет место также передача молекулам *импульса*; это приводит к тому, что благодаря одному лишь взаимодействию излучения с молекулами устанавливается определенное распределение последних по скоростям. Очевидно, оно должно быть таким же, как распределение по скоростям молекул, вытекающее из предположения, что молекулы взаимодействуют только путем взаимных столкновений, т. е. оно должно совпадать с распределением Максвелла. Необходимо потребовать, чтобы средняя кинетическая энергия (на одну степень свободы), которой обладает молекула в поле излучения Планка с температурой T, была равна $kT/2$; это условие должно выполняться независимо от природы рассматриваемых молекул и от частот излучений, которые они поглощают и испускают. В настоящей статье мы покажем, что в целом это важное требование действительно выполняется; тем самым наши простые гипотезы об элементарных процессах испускания и поглощения получают новую поддержку.

Однако для того, чтобы получить упомянутый результат, требуется некоторое дополнение принятых ранее за основу гипотез, которые относятся исключительно к обмену э н е р г и е й. Возникает вопрос: испыты-

[1] A. E i n s t e i n. Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 18, 318 (1916) (Статья 43). В настоящем исследовании повторяются рассуждения, приведенные в только что процитированной статье.

вает ли молекула отдачу при поглощении или испускании энергии ε? Рассмотрим с точки зрения классической электродинамики, например, спонтанное излучение. Когда тело излучает энергию ε, оно испытывает отдачу (импульс) ε/c, если все количество излучения ε испускается в одном направлении. Но если излучение является пространственно-симметричным процессом, например сферическими волнами, то вообще нет никакой отдачи. Эта возможность играет роль также и в квантовой теории излучения. Если молекула при переходе из одного возможного с точки зрения квантовой теории состояния в другое получает или отдает энергию ε в виде излучения, то элементарный процесс такого рода можно представить себе либо частично или полностью пространственно-направленным, либо симметричным (ненаправленным). *Оказывается, что к непротиворечивой теории мы придем только в том случае, если все элементарные процессы будем считать полностью направленными.* В этом состоит основной результат последующих рассуждений.

§ 1. Основные гипотезы квантовой теории. Каноническое распределение состояний

Согласно квантовой теории молекула определенного рода, если отвлечься от ее ориентации и поступательного движения, может занимать лишь дискретный набор состояний $Z_1, Z_2, \ldots, Z_n$ с внутренними энергиями $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_n$. Если молекулы такого рода принадлежат газу с температурой T, то относительная частота W_n этого состояния Z_n дается формулой статистической механики, которая соответствует каноническому распределению состояний:

$$W_n = p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \tag{5}$$

В этой формуле $k = \frac{R}{N}$ — известная постоянная Больцмана, p_n — не зависящее от температуры число, характеризующее молекулу и n-е квантовое состояние; оно может быть названо статистическим «весом» этого состояния. Формулу (5) можно вывести из принципа Больцмана или чисто термодинамическим способом. Равенство (5) является выражением наиболее широкого обобщения максвелловского закона распределения скоростей.

Последние принципиальные успехи квантовой теории относятся к теоретическому отысканию возможных с точки зрения квантовой теории состояний Z_n и их весов p_n. Для настоящего принципиального исследования не требуется более детального определения квантовых состояний.

§ 2. Гипотезы об обмене энергией посредством излучения

Пусть Z_n и Z_m есть два возможных в смысле квантовой теории состояния молекулы газа, энергии которых ε_n и ε_m удовлетворяют неравенству

$$\varepsilon_m > \varepsilon_n.$$

Молекула может переходить из состояния Z_n в состояние Z_m с поглощением энергии $\varepsilon_m - \varepsilon_n$; точно так же возможен переход из состояния Z_m в состояние Z_n с выделением энергии в виде излучения. Излучение, которое молекула при этом поглощает или испускает, будет иметь характеристическую частоту ν, зависящую от рассматриваемой комбинации индексов (m, n).

Помимо законов, которые управляют этими переходами, введем некоторые гипотезы, которые получаются посредством переноса соотношений, известных из классической теории для резонатора Планка, в неизвестную еще квантовую теорию.

а) *Спонтанное излучение*. Как известно, согласно Герцу, колеблющийся резонатор Планка излучает энергию независимо от того, возбуждается ли он внешним полем или нет. В соответствии с этим при отсутствии возбуждения внешними факторами молекула может переходить из состояния Z_m в состояние Z_n с испусканием энергии излучения $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ с частотой μ. Вероятность dW того, что этот переход действительно произойдет в течение времени dt, равна

$$dW = A_m^n dt, \tag{A}$$

где A_m^n означает характеристическую константу для рассматриваемой комбинации индексов.

Принятый статистический закон соответствует радиоактивной реакции, воображаемому элементарному процессу такой реакции, при котором излучаются только γ-лучи. Нет необходимости допускать, что этот процесс не требует времени; это время должно быть лишь пренебрежимо мало по сравнению с тем временем, в течение которого молекула находится в состоянии Z_1, и т. д.

б) *Индуцированное излучение*. Если резонатор Планка находится в поле излучения, то энергия резонатора изменяется благодаря тому, что электромагнитное поле излучения совершает над резонатором работу; эта работа может быть положительной или отрицательной, в зависимости от соотношения фаз резонатора и осциллирующего поля. В соответствии с этим мы введем следующую квантовотеоретическую гипотезу. Под действием плотности излучения ρ с частотой ν молекула может переходить из

состояния Z_n в состояние Z_m; при этом молекула принимает энергию излучения $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ согласно вероятностному закону

$$dW = B_n^m \rho dt. \qquad (B)$$

Точно так же допустим, что под действием облучения возможен переход $Z_m \to Z_n$, при котором освобождается энергия излучения $\varepsilon_m - \varepsilon_n$, по вероятностному закону

$$dW = B_m^n \rho dt. \qquad (B')$$

В последних равенствах B_n^m и B_m^n являются постоянными. Оба процесса мы назовем «изменением состояния под действием излучения».

Спрашивается теперь, какой импульс передается молекуле при рассматриваемом изменении состояния. Начнем с процессов индуцированного излучения. Если пучок лучей определенного направления совершает работу над резонатором Планка, этот пучок теряет соответствующую энергию. Этому переносу энергии, согласно выражению для импульса, соответствует также перенос импульса от пучка лучей к резонатору. Таким образом, последний испытывает действие сил в направлении пучка лучей. Если передаваемая энергия отрицательна, то и действие сил на резонатор имеет соответствующее направление. Очевидно, в случае квантовой гипотезы это означает следующее. Если в результате облучения пучком лучей произойдет процесс $Z_n \to Z_m$, то молекула получит импульс $(\varepsilon_m - \varepsilon_n)/c$ в направлении распространения пучка. В результате процесса индуцированного излучения $Z_m \to Z_n$ передаваемый импульс имеет такую же величину, но противоположное направление. В случае, когда молекула подвержена одновременному действию нескольких пучков лучей, мы предположим, что полная энергия $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ элементарного процесса отнимается или прибавляется к о д н о м у из этих пучков, так что и в этом случае молекуле также передается импульс $(\varepsilon_m - \varepsilon_n)/c$.

При потере энергии в результате спонтанного излучения в случае резонатора Планка последний в целом не получает никакого импульса, так как, согласно классической теории, спонтанное излучение имеет вид сферической волны. Однако уже отмечалось, что мы можем прийти к непротиворечивой квантовой теории лишь в том случае, если мы предположим, что процесс спонтанного излучения также является направленным. Тогда в каждом элементарном процессе спонтанного излучения $(Z_m \to Z_n)$ молекуле передается импульс, величина которого равна $(\varepsilon_m - \varepsilon_n)/c$. Если молекула изотропна, то мы должны считать равновероятными все направления спонтанного излучения. В случае неизотропной молекулы мы придем к такому же утверждению, если ее ориентация меняется с течением времени по законам случая. Впрочем, такого рода предположение нужно принять также и для статистических законов индуцированного излучения (B)

и (B'), ибо в противном случае константы B_n^m и B_m^n должны были бы зависеть от направления; мы можем избежать этого, приняв изотропность или псевдоизотропность (посредством образования среднего по времени) молекулы.

§ 3. Вывод планковского закона излучения

Найдем теперь ту эффективную плотность излучения ρ, которая должна существовать для того, чтобы энергетический обмен между излучением и молекулами, осуществляемый по статистическим законам (A), (B) и (B′), не нарушал распределения состояний молекул, которое отвечает распределению (5). Для этого необходимо и достаточно, чтобы за единицу времени в среднем происходило столько же элементарных процессов типа (B), сколько и типа (A) и (B′) вместе взятых. В силу (5), (A), (B), (B′) это условие дает для элементарных процессов, соответствующих комбинации индексов (m, n), уравнение

$$p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} B_n^m \rho = p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} (B_m^n \rho + A_m^n).$$

Примем, далее, что с ростом T величина ρ должна стремиться к бесконечности; в таком случае между константами B_n^m и B_m^n должно существовать соотношение

$$p_n B_n^m = p_m B_m^n. \tag{6}$$

Тогда в качестве условия динамического равновесия получим из нашего уравнения

$$\rho = \frac{A_m^n / B_m^n}{e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - 1}. \tag{7}$$

Это выражение представляет собой зависимость плотности излучения от температуры, согласно закону Планка. Из закона смещения Вина (1) немедленно следует, что

$$\frac{A_m^n}{B_m^n} = \alpha \nu^3 \tag{8}$$

и

$$\varepsilon_m - \varepsilon_n = h\nu, \tag{9}$$

где α и h являются универсальными постоянными. Для того чтобы получить численное значение постоянной α, нужно иметь точную теорию элек-

тродинамических и механических процессов; здесь мы вынуждены пока что ограничиваться рассмотрением предельного рэлеевского случая высоких температур, для которых справедлива в пределе классическая теория.

Соотношение (9) образует, как известно, второе основное правило в теории спектров Бора, о котором после усовершенствования Зоммерфельда и Эпштейна можно уже утверждать, что оно принадлежит к незыблемым основам нашей науки. Как я показал, оно включает также и закон фотохимического эквивалента.

§ 4. Метод расчета движения молекул в поле излучения

Обратимся теперь к исследованию движений, которые совершают наши молекулы под влиянием излучения. Мы воспользуемся при этом методом, который хорошо известен из теории броуновского движения и неоднократно использовался мною в числовых расчетах движений в пространстве с излучением. Для упрощения расчета мы проведем его лишь для случая движений в одном направлении, в направлении оси X системы координат. Кроме того, мы ограничимся расчетом среднего значения кинетической энергии поступательного движения, отказавшись, таким образом, от доказательства того, что эти скорости v распределены по закону Максвелла. Пусть масса M молекулы достаточно велика, чтобы можно было пренебречь высшими степенями v/c по сравнению с более низкими; тогда мы можем применить к молекуле обычную механику. Далее, не нарушая общности, мы можем считать, что состояния с индексами m и n являются единственными, в которых могут находиться молекулы.

Импульс Mv молекулы испытывает за короткое время τ изменения двух видов. Несмотря на то, что излучение происходит равномерно по всем направлениям, молекула в результате своего движения будет испытывать действие силы, которое вызвано излучением и противодействует движению. Эта сила равна Rv, где R означает некоторую константу, которая будет вычислена позже. Эта сила заставила бы молекулу покоиться, если бы беспорядочный характер действия излучения не приводил к тому, что за время τ молекула получит импульс Δ переменного знака и переменной величины; это несистематическое влияние, вопреки сказанному ранее, вызовет определенное движение молекулы. В конце рассматриваемого короткого промежутка времени τ импульс молекулы будет иметь значение

$$Mv - Rv\tau + \Delta.$$

Поскольку распределение скоростей должно оставаться постоянным во времени, приведенная величина по своему среднему абсолютному значе-

нию должна быть равна величине Mv; средние квадратичные значения обеих величин, взятые за большой промежуток времени или по большому числу молекул, должны быть равны друг другу:

$$\overline{(Mv - Rv\tau + \Delta)^2} = \overline{(Mv)^2}.$$

Поскольку в расчете мы специально выявили систематическое влияние v на импульс молекулы, мы пренебрежем средним значением $\overline{v\Delta}$. Поэтому, раскрывая левую часть уравнения, получаем

$$\overline{\Delta^2} = 2RM\overline{v^2}\tau. \qquad (10)$$

Среднее значение $\overline{v^2}$, к которому приводит взаимодействие излучения, имеющего температуру T, с нашими молекулами, должно быть равно среднему значению $\overline{v^2}$, которое имеет молекула газа при температуре T, согласно газовым законам кинетической теории газа, ибо в противном случае присутствие нашей молекулы нарушало бы равновесие между тепловым излучением и любым газом с такой же температурой. Следовательно, должно быть

$$\frac{\overline{Mv^2}}{2} = \frac{kT}{2}. \qquad (11)$$

Таким образом, соотношение (10) может быть записано в виде:

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = 2RkT. \qquad (12)$$

Дальнейшее исследование будет построено следующим образом. С помощью наших гипотез о взаимодействии между излучением и молекулами можно рассчитать $\overline{\Delta^2}$ и R для заданного излучения $[\rho\ (\nu)]$. Если затем выразить ρ как функцию от ν и T в соответствии с формулой Планка (4) и подставить полученный результат в (12), то последнее соотношение должно выполняться тождественно.

§ 5. Вычисление R

Пусть молекула рассматриваемого рода равномерно движется со скоростью v вдоль оси X системы координат K. Найдем среднее значение импульса, передаваемого излучением молекуле в единицу времени. Чтобы вычислить его, мы должны описывать излучение в системе координат K', которая покоится относительно рассматриваемой молекулы. Ведь наши гипотезы об испускании и поглощении мы сформулировали лишь для покоящейся молекулы. Преобразование к системе K' много раз приводи-

лось в литературе, особенно точно в берлинской диссертации Мозенгейля. Полноты ради я все же повторю здесь простые рассуждения.

В системе K излучение изотропно, т. е. определенному бесконечно малому телесному углу $d\varkappa$, относящемуся к этому направлению излучения, соответствует излучение в области частот $d\nu$ на единицу объема:

$$\rho d\nu \frac{d\varkappa}{4\pi}, \tag{13}$$

где ρ зависит только от частоты ν, но не от направления. Этому приведенному излучению соответствует в системе координат K' приведенное излучение, которое также характеризуется областью частот $d\nu'$ и определенным телесным углом $d\varkappa'$. Объемная плотность этого приведенного излучения равна

$$\rho'(\nu', \varphi') d\nu' \frac{d\varkappa'}{4\pi}. \tag{13'}$$

Тем самым определено ρ'. Оно зависит от направления, определяемого известным образом через угол φ' с осью X' и угол ψ' проекции на плоскость $Y'-Z'$ с осью Y'. Этим углам соответствуют углы φ и ψ, которые аналогичным образом определяют направление $d\varkappa$ по отношению к K.

Прежде всего ясно, что между выражениями (13) и (13′) должен существовать тот же самый закон преобразования, что и для квадратов амплитуд A^2 и A'^2 некоторой плоской волны соответствующего направления. Следовательно, в выбранном нами приближении

$$\frac{\rho'(\nu', \varphi') d\nu' d\varkappa'}{\rho(\nu) d\nu\, d\varkappa} = 1 - 2\frac{v}{c}\cos\varphi, \tag{14}$$

или

$$\rho'(\nu', \varphi') = \rho(\nu)\frac{d\nu}{d\nu'}\frac{d\varkappa}{d\varkappa'}\left(1 - 2\frac{v}{c}\cos\varphi\right). \tag{14'}$$

Далее, теория относительности дает в выбранном приближении обычные формулы

$$\nu' = \nu\left(1 - \frac{v}{c}\cos\varphi\right), \tag{15}$$

$$\cos\varphi' = \cos\varphi - \frac{v}{c} + \frac{v}{c}\cos^2\varphi, \tag{16}$$

$$\psi' = \psi. \tag{17}$$

Из (15) в соответствующем приближении следует

$$\nu = \nu'\left(1 + \frac{v}{c}\cos\varphi'\right).$$

Следовательно, в выбранном приближении имеем также

$$\rho(\nu) = \rho\left(\nu' + \frac{v}{c}\nu'\cos\varphi'\right),$$

или

$$\rho(\nu) = \rho(\nu') + \frac{\partial\rho}{\partial\nu}(\nu')\frac{v}{c}\nu'\cos\varphi'. \tag{18}$$

Далее, согласно соотношениям (15), (16) и (17),

$$\frac{d\nu}{d\nu'} = 1 + \frac{v}{c}\cos\varphi',$$

$$\frac{d\varkappa}{d\varkappa'} = \frac{\sin\varphi\, d\varphi\, d\psi}{\sin\varphi'\, d\varphi'\, d\psi} = \frac{d(\cos\varphi)}{d(\cos\varphi')} = 1 - 2\frac{v}{c}\cos\varphi'.$$

В силу этих двух соотношений и соотношения (18) равенство (14′) переходит в следующее:

$$\rho'(\nu', \varphi') = \left[(\rho)_{\nu'} + \frac{v}{c}\nu'\cos\varphi'\left(\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)_{\nu'}\right]\left(1 - 3\frac{v}{c}\cos\varphi'\right). \tag{19}$$

С помощью (19), а также наших гипотез о спонтанном и индуцированном излучениях молекулы, мы можем легко рассчитать среднее значение импульса, передаваемого молекуле в единицу времени. Однако, прежде чем это сделать, мы должны сказать несколько слов в оправдание выбранного способа рассмотрения. Можно возразить, что соотношения (14), (15), (16) основаны на теории Максвелла, которая несовместима с квантовой теорией. Однако это возражение относится больше к форме, чем к существу предмета. В самом деле, какую бы форму ни принимала теория электромагнитных процессов, принцип Допплера и закон аберрации во всяком случае сохранятся, а следовательно, сохранятся и соотношения (15) и (16). Далее, область применимости энергетического соотношения (14) шире области применимости волновой теории; например, согласно теории относительности, этот закон преобразования справедлив также и для плотности энергии массы с бесконечно малой плотностью покоя, движущейся с (квази)световой скоростью. Следовательно, соотношение (19) может претендовать на справедливость в случае любой теории излучения.

Согласно (B), излучение, соответствующее телесному углу $d\varkappa'$, должно было бы давать в секунду

$$B_n^m \rho'(\nu', \varphi')\frac{d\varkappa'}{4\pi}$$

элементарных процессов индуцированного излучения типа $Z_n \to Z_m$, если бы молекула после каждого такого элементарного процесса тотчас возвращалась обратно в состояние Z_n. Однако в действительности время

пребывания ее в состоянии Z_n за секунду, согласно (5), равно

$$\frac{1}{S}\, p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}},$$

где для краткости мы положили

$$S = p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} + p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}. \tag{20}$$

Следовательно, в действительности число таких процессов в секунду составляет

$$\frac{1}{S}\, p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} B_n^m \rho'(\nu', \varphi') \frac{d\varkappa'}{4\pi}.$$

При каждом элементарном процессе такого рода атом будет получать в положительном направлении оси X импульс

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{c} \cos\varphi'.$$

Аналогичным образом найдем, исходя из (B), что соответствующее число элементарных процессов индуцированного излучения типа $Z_m \rightarrow Z_n$ в секунду равно

$$\frac{1}{S}\, p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} B_m^n \rho'(\nu', \varphi') \frac{d\varkappa'}{4\pi}$$

и при каждом таком элементарном процессе молекуле передается импульс

$$-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{c} \cos\varphi'.$$

С учетом соотношений (6) и (9) общий импульс, передаваемый молекуле при индуцированном излучении в единицу времени, равен

$$\frac{h\nu'}{cS}\, p_n B_n^m \left(e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} - e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}\right) \iint \rho'(\nu', \varphi') \cos\varphi \frac{d\varkappa}{4\pi},$$

где интегрирование проводится по всему телесному углу. Интегрирование с учетом соотношения (19) дает

$$-\frac{h\nu}{c^2 S}\left(\rho - \frac{1}{3}\nu\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right) p_n B_n^m \left(e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} - e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}\right) v.$$

При этом эффективная частота снова обозначена через ν (вместо ν').

Это выражение, однако, представляет средний импульс, передаваемый в единицу времени молекуле, движущейся со скоростью v. В самом деле, ясно, что элементарные процессы спонтанного излучения, происходящие

без воздействия внешнего излучения, рассматриваемые в системе K', не обладают преимущественным направлением и, следовательно, в среднем не могут передать молекуле никакого импульса. Поэтому в качестве конечного результата нашего рассмотрения мы получим

$$R = \frac{h\nu}{c^2 S}\left(\rho - \frac{1}{3}\nu\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right) p_n B_n^m e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right). \qquad (21)$$

§ 6. Вычисление $\overline{\Delta^2}$

Намного проще рассчитать влияние нерегулярности элементарных процессов на механическое поведение молекул. Ибо в основу этого расчета можно положить покоящуюся молекулу в приближении, которым мы довольствовались с самого начала.

Пусть какое-то событие приводит к тому, что молекула получает импульс λ в направлении оси X. Этот импульс в различных случаях имеет различные знаки и разные величины. Однако для λ справедлив такой статистический закон, что среднее значение λ исчезает. Пусть теперь λ_1, λ_2,... есть значения импульса, которые передаются молекуле в направлении оси X несколькими действующими независимо друг от друга факторами, так что общий передаваемый импульс Δ дается выражением

$$\Delta = \sum \lambda_\nu.$$

Тогда, если для отдельных λ_ν среднее значение $\overline{\lambda}_\nu$ исчезает, то

$$\overline{\Delta^2} = \overline{\sum \lambda_\nu^2}. \qquad (22)$$

Если средние значения отдельных импульсов равны друг другу ($= \overline{\lambda^2}$), а l есть общее число событий, в которых передается импульс, то справедливо следующее соотношение:

$$\overline{\Delta^2} = l\overline{\lambda^2}. \qquad (22a)$$

Согласно нашим гипотезам, при каждом процессе спонтанного и индуцированного излучения молекуле передается импульс

$$\lambda = \frac{h\nu}{c}\cos\varphi.$$

При этом φ означает угол между осью X и некоторым произвольно выбранным направлением. Отсюда получим

$$\overline{\lambda^2} = \frac{1}{3}\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2. \qquad (23)$$

Поскольку мы принимаем, что происходящие процессы вызываются независящими друг от друга событиями, мы можем применить (22а). Тогда l есть общее число элементарных процессов, происходящих в единицу времени. Оно вдвое больше числа процессов индуцированного излучения $Z_n \to Z_m$ за время τ. Таким образом,

$$l = \frac{2}{S} p_n B_n^m e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \rho\tau. \tag{24}$$

Из равенств (23), (24) и (22) получим

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{2}{3S} \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 p_n B_n^m e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \rho. \tag{25}$$

§ 7. Выводы

Чтобы показать теперь, что, согласно нашим основным гипотезам, получаемый молекулами от излучения импульс никогда не нарушает равновесия, нужно лишь подставить в (25) и (21) вместо $\frac{\Delta^2}{\tau}$ и R вычисленные значения, после чего в выражении (21) для K величину

$$\left(\rho - \frac{1}{3}\nu\frac{\partial\rho}{\partial\nu}\right)\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)$$

заменить, согласно (4), на $\rho\, h\nu/3kT$. Тогда сразу видно, что наше фундаментальное соотношение (12) тождественно выполняется.

В результате изложенных соображений мы получили хорошее подтверждение принятым в § 2 гипотезам о взаимодействии между веществом и излучением через процессы поглощения и испускания, соответственно через спонтанное и индуцированное излучения. К этим гипотезам меня привело стремление постулировать такое простейшее квантовотеоретическое поведение молекул, которое заменило бы резонатор Планка в классической теории. Из общей квантовой гипотезы для вещества легко следует второе правило Бора [соотношение (9)], а также формула излучения Планка.

Однако самым важным, на мой взгляд, является вывод, касающийся импульса, который передается молекуле при спонтанном и индуцированном излучениях. Если бы одно из наших предположений об импульсах изменилось, следствием этого явилось бы нарушение соотношения (12); едва ли возможно без принятых нами гипотез обеспечить согласие с этим соотношением, требуемым теорией теплоты. Поэтому мы можем считать нижеследующее достаточно надежно доказанным.

Если пучок лучей воздействует на встретившуюся ему молекулу так, что она посредством элементарного процесса получает или отдает в форме излучения некоторое количество энергии $h\nu$ (индуцированное излучение), то молекула всегда будет получать и импульс $h\nu/c$ при поглощении энергии — в направлении движения пучка, а при испускании — в противоположном направлении. Если молекула находится под воздействием нескольких направленных пучков лучей, то в элементарном процессе индуцированного излучения принимает участие только один из них; тогда только этот пучок определяет направление получаемого молекулой импульса.

Если молекула теряет энергию без внешнего возбуждения (спонтанное излучение), то этот процесс также является *направленным*. Спонтанного излучения в виде сферических волн не существует. В элементарном процессе спонтанного излучения молекула получает импульс отдачи, величина которого равна $h\nu/c$, а направление определяется, согласно современному состоянию теории, лишь «случайностью».

Эти свойства элементарного процесса, требуемые соотношением (12), делают почти неизбежным создание подлинно квантовой теории излучения. Слабость теории заключается, с одной стороны, в том, что она не приводит нас к более тесному объединению с волновой теорией, и, с другой стороны, в том, что время и направление элементарного процесса предоставляются «случаю»; впрочем, я полностью уверен в надежности выбранного метода.

Необходимо привести здесь еще одно общее замечание. Почти все теории теплового излучения основываются на рассмотрении взаимодействия между излучением и молекулами. Однако в общем ограничиваются рассмотрением обмена *энергией*, не учитывая обмена *импульсом*. Это легко оправдывается, ибо малая величина передаваемых излучением импульсов приводит к тому, что в действительности последние почти всегда отступают перед другими факторами, вызывающими движение. Но в *теоретическом* рассмотрении такие малые действия нужно считать равнозначными наряду с бросающимся в глаза переносом энергии посредством излучения, поскольку энергия и импульс непосредственно связаны друг с другом; поэтому теорию можно считать правильной лишь в том случае, если показано, что импульсы, переносимые, согласно этой теории, от излучения к веществу, приводят к таким движениям, которые требует теория тепла.

1917

45

К КВАНТОВОМУ УСЛОВИЮ ЗОММЕРФЕЛЬДА И ЭПШТЕЙНА*

§ 1. *Существующая формулировка.* Теперь вряд ли можно сомневаться в том, что для периодической механической системы с одной степенью свободы выполняется квантовое условие (Зоммерфельда и Дебая):

$$\int p dq = \int p \frac{dq}{dt} dt = nh. \tag{1}$$

При этом интеграл берется по целому периоду движения; q означает координату, p — сопряженный ей импульс системы. Кроме того, работы Зоммерфельда по теории спектров бесспорно доказывают, что для систем с несколькими степенями свободы вместо этого *одного* квантового условия должно выступать несколько квантовых условий, в общем случае столько (l), сколько степеней свободы имеет система. По Зоммерфельду, эти l условий должны иметь вид

$$\int p_i dq_i = n_i h. \tag{2}$$

Так как эта формулировка зависит от выбора координат, она может выполняться только при определенном их выборе. Только при условии, что этот выбор правилен и что q_i — периодические функции времени, система (2) будет содержать определенные высказывания о движении.

Дальнейшим принципиальным прогрессом мы обязаны Эпштейну (и Шварцшильду). Первый основывает свое правило для выбора зоммерфельдовых координат q_i на теореме Якоби, которая, как известно, состоит в следующем. Допустим, что H ($H[q_i p_i]$) есть функция Гамильтона, завися-

* *Zum Quantensatz von Sommerfeld und Epstein.* Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1917, 19, 82—92 (Доложено на заседании Немецкого физического общества 11 мая 1917 г.).

щая от q_i, p_i и t, которая входит в канонические уравнения

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \tag{3}$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}. \tag{4}$$

Если эта функция не содержит времени t явно, она тождественна энергии[1]. Если $J(t, q_1, \ldots, q_l, \alpha_1, \ldots, \alpha_l)$ — полный интеграл уравнения Гамильтона — Якоби в частных производных

$$\frac{\partial J}{\partial t} + H\left(q_i, \frac{\partial J}{\partial q_i}\right) = 0, \tag{5}$$

то решение канонических уравнений имеет вид

$$\frac{\partial J}{\partial \alpha_i} = \beta_i, \tag{6}$$

$$\frac{\partial J}{\partial q_i} = p_i. \tag{7}$$

Если H не содержит времени явно, что мы будем предполагать в дальнейшем, то уравнению (5) можно удовлетворить подстановкой

$$J = J^* - ht, \tag{8}$$

где h — постоянная и J^* уже не зависит от времени явно. Тогда вместо (5), (6) и (7) будут выполняться уравнения

$$H\left(q_i, \frac{\partial J^*}{\partial q_i}\right) = h, \tag{5a}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial J^*}{\partial \alpha_i} &= \beta_i, \\ \frac{\partial J^*}{\partial h} &= t - t_0, \end{aligned}\right\} \tag{6a}$$

$$\frac{\partial J^*}{\partial q_i} = p_i, \tag{7a}$$

---

[1] Действительно, в этом случае имеем

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i = 0.$$

причем только первое из уравнений (6а) содержит больше чем $l - 1$ уравнений, в которых вместо α_n подставляется постоянная h, а вместо β_n — постоянная $-t_0$.

Но, по Эпштейну, координаты q_i надо выбирать так, чтобы существовал полный интеграл уравнения (5а) вида

$$J^* = \sum_i J_i(q_i), \tag{8a}$$

где J_i зависит только от q_i и не зависит от остальных q. Тогда квантовые условия Зоммерфельда (2) должны выполняться для этих координат q_i, если q_i будут периодическими функциями t.

При всех больших успехах, достигнутых благодаря предложенному Зоммерфельдом и Эпштейном обобщению квантовых условий для систем с несколькими степенями свободы, оно все же имеет тот недостаток, что нам приходится прибегать к разделению переменных в соответствии с равенством (8), ни в коей мере не связанному собственно с квантовой проблемой. Ниже предлагается небольшое видоизменение условия Зоммерфельда — Эпштейна, устраняющее этот недостаток. Я кратко изложу здесь основные идеи, а затем рассмотрю их более подробно.

§ 2. *Измененная формулировка.* В то время как pdq для систем с одной степенью свободы является инвариантом, т. е. не зависит от выбора координаты q, отдельные произведения $p_i dq_i$ для системы с несколькими степенями свободы уже не будут инвариантами; поэтому квантовое условие (2) не имеет инвариантного характера. Инвариантом является только распространенная на все l степеней свободы сумма $\sum_i p_i dq_i$. Чтобы получить из этой суммы совокупность инвариантных квантовых условий, можно поступать следующим образом. Рассмотрим p_i как функции q_i. На геометрическом языке тогда можно рассматривать p_i как вектор («ковариантный») в l-мерном пространстве координат q_i. Если мы проведем в пространстве q_i какую-нибудь замкнутую кривую, совсем не обязательно изображающую «траекторию» механической системы, то интеграл по этой кривой

$$\int \sum_i p_i dq_i \tag{9}$$

будет инвариантом. Если p_i являются некоторыми функциями q_i, то каждой замкнутой кривой в общем случае соответствует свое значение интеграла (9). Если же вектор p_i получается из потенциала J^*, т. е. если выполняются соотношения

$$\frac{\partial p_i}{\partial q_k} - \frac{\partial p_k}{\partial q_i} = 0 \tag{10}$$

и, соответственно,

$$p_i = \frac{\partial J^*}{\partial q_i}, \tag{10a}$$

то интеграл (9) имеет одно и то же значение для всех замкнутых кривых, которые могут быть переведены одна в другую непрерывным преобразованием. Тогда интеграл (9) обращается в нуль для всех кривых, непрерывно стягиваемых в одну точку. Но если рассматриваемое пространство окажется многосвязным, то существуют замкнутые траектории, не стягиваемые в одну точку при непрерывном изменении; тогда J^* будет не однозначной (а бесконечнозначной) функцией q_i, и интеграл (9) для такой кривой в общем случае будет отличаться от нуля. Однако в q-пространстве будет существовать конечное число замкнутых кривых, к которым можно привести все замкнутые кривые этого пространства. Тогда можно написать конечное число уравнений

$$\int \sum_i p_i dq_i = n_i h \tag{11}$$

в качестве квантовых условий. На мой взгляд, они и должны занять место квантовых условий (2). Мы должны ожидать, что число неприводимых одно к другому уравнений (10) равно числу степеней свободы. Если оно меньше, то перед нами будет случай «вырождения».

Изложенная выше (намеренно схематично) основная идея в дальнейшем будет рассмотрена несколько подробнее.

§ 3. *Наглядный вывод дифференциального уравнения Гамильтона — Якоби.* Если в координатном пространстве заданы точка P с координатами Q и соответствующая скорость, т. е. сопряженные импульсы P_i, то движение полностью определяется каноническими уравнениями (3) и (4)[2]. Тогда каждой точке траектории L соответствует определенная скорость, т. е. на L будут определены импульсы p_i как функции q_i. Если мы представим себе, что на $(l-1)$-мерной «поверхности» координатного пространства в каждой его точке P заданы сопряженные Q_i и P_i, то каждой точке будет соответствовать движение с траекторией L в координатном пространстве. Если P_i будут на этой поверхности непрерывными функциями Q_i, то эти траектории будут непрерывно заполнять координатное пространство (или часть его). Через каждую точку (q_i) координатного пространства будет проходить определенная траектория; значит, этой точке будут также сопоставлены определенные импульсные координаты p_i. Тем самым в координатном пространстве q_i задается векторное поле p_i. Поставим перед собой задачу найти закон этого векторного поля.

[2] Предполагается, что H не зависит от времени t явно.

Рассматривая в системе канонических уравнений (3) p_i как функции q_i, мы должны заменить левую часть их на

$$\sum_k \frac{\partial p_i}{\partial q_k} \frac{dq_k}{dt},$$

что с учетом уравнения (4) можно также записать в виде

$$\sum_k \frac{\partial p_i}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k}.$$

Таким образом, вместо уравнения (3) мы получаем

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} + \sum_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial p_i}{\partial q_k} = 0. \quad (12)$$

Это и есть система l линейных дифференциальных уравнений, которой должны удовлетворять p_k как функции q_k.

Спросим теперь, имеется ли такое векторное поле, для которого существует потенциал J^*, т. е. выполняются условия (10) и (10а). В таком случае уравнение (12) вследствие (10) приняло бы вид

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} + \sum_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial p_k}{\partial q_i} = 0.$$

Это уравнение свидетельствует, что H не зависит от q_i. Следовательно, потенциальные поля искомого типа существуют, и их потенциал J^* удовлетворяет уравнению Гамильтона — Якоби (5а), а J — уравнению (5).

Этим самым доказано, что уравнение (3) можно заменить системой уравнений (7а) и (5а) или (7) и (5). Хотя для последующих рассуждений это и не имеет значения, мы покажем ниже, что решения (6а) или (6) удовлетворяют системе уравнений (4). Если после интегрирования (5а) мы выразим p_i с помощью (7а) как функции q_i, то уравнение (4) образует систему обыкновенных дифференциальных уравнений для определения q_i как функций времени. Согласно теории дифференциальных уравнений первого порядка эта система обыкновенных дифференциальных уравнений равносильна дифференциальному уравнению в частных производных

$$\sum_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial \varphi}{\partial q_k} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0. \quad (13)$$

Но последнее удовлетворяется подстановкой

$$\varphi = \frac{\partial J}{\partial \alpha_i},$$

если J есть полный интеграл уравнения (5). Подставляя же это значение

φ в левую часть уравнения (13), получаем с учетом равенства (7)

$$\sum_k \frac{\partial H}{\partial\left(\frac{\partial J}{\partial q_k}\right)} \frac{\partial^2 J}{\partial q_k \partial \alpha_i} + \frac{\partial^2 J}{\partial t \partial \alpha_i},$$

или

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i}\left\{H\left(q_k, \frac{\partial J}{\partial q_k}\right) + \frac{\partial J}{\partial t}\right\};$$

но эти величины в соответствии с равенством (5) обращаются в нуль. Отсюда следует, что соотношения (6) или (6а) являются решением уравнения (4).

§ 4. *Поле p_i одной-единственной траектории.* Перейдем теперь к весьма существенному пункту, о котором я намеренно умолчал при беглом изложении основной идеи в § 2. В рассуждениях § 3 мы полагали, что поле p_i производится $(l - 1)$-кратным бесконечно большим числом независимых одно от другого движений, которые в пространстве q_i наглядно изображаются таким же числом траекторий. Представим себе теперь, что мы бесконечно долго наблюдаем за невозмущенным движением некоторой отдельной системы и что в пространстве q_i мы начертили соответствующую траекторию. При этом возможны два случая.

1. Существует часть пространства q_i, в которой с течением времени траектория подходит как угодно близко к *каждой* точке этой (l-мерной) части пространства.

2. Траекторию можно перевести целиком в континуум с числом измерений меньше l. Сюда относится как частный случай движение по замкнутой траектории.

Случай 1 более общий; случай 2 получается из него как частный случай. Примером случая 1 может служить движение материальной точки под действием центральной силы, описываемое двумя координатами (например, полярными координатами r и φ), определяющими положение точки в плоскости траектории. Случай 2 получается, например, если притяжение точно пропорционально $1/r^2$ и если мы пренебрегаем релятивистскими отклонениями от кеплерова движения; тогда траектория будет замкнутой и ее точки образуют только одномерный континуум. В трехмерном пространстве движение под действием центральных сил всегда относится к случаю 2, так как траекторию можно полностью перевести в двухмерный континуум; при трехмерном рассмотрении движение под действием центральных сил всегда надо считать частным случаем движения, определяемого более сложным законом сил (например, законом движения, изучавшимся Эпштейном в теории эффекта Штарка).

Нижеследующее рассуждение относится к общему случаю 1. Рассмотрим элемент $d\tau$ пространства q_i. Через этот элемент траектория рассмот-

ренного движения проходит бесконечно часто. Каждому такому прохождению соответствует система импульсных координат (p_i). Априори возможны траектории двух типов, отличающиеся между собой, очевидно, фундаментальным образом.

Тип «а»: системы значений p_i повторяются, так что элементу объема $d\tau$ принадлежит только *конечное* число систем p_i. В этом случае p_i можно представить для рассматриваемого движения как одно- или многозначные функции q_i.

Тип «б»: в рассматриваемом элементе объема встречается бесконечно много систем p_i. В этом случае p_i нельзя представить как функции q_i.

Заметим сразу, что тип «б» исключается квантовым условием (4), сформулированным в § 2. С другой стороны, классическая статистическая механика относится в основном только к типу «б»; ведь только в этом случае микроканонический ансамбль эквивалентен временно́му ансамблю, отнесенному к одной системе[3].

Резюмируя, можно сказать, что применение квантового условия (4) требует, чтобы существовали такие траектории, при которых *отдельная траектория* определяет поле p_i, для которого существует потенциал J^*.

§ 5. *«Рациональное координатное пространство»*. Мы уже говорили, что в общем случае p_i являются многозначными функциями q_i. В качестве простого примера снова рассмотрим плоское движение точки вокруг жестко закрепленного центра притяжения. При этом точка движется так, что ее расстояние r от центра притяжения периодически изменяется от минимального r_1 до максимального r_2. Если взять точку пространства q_i, т. е. точку внутри кольца, ограниченного двумя окружностями с радиусами r_1 и r_2, то с течением времени траектория будет бесконечно часто подходить к ней как угодно близко или — говоря не совсем точно — будет проходить через нее. Но в зависимости от того, на какой части траектории произойдет «прохождение» — с растущим или убывающим радиусом r, радиальная составляющая скорости будет иметь тот или иной знак; p_ν будут двузначными функциями q_ν.

Связанное с этим неудобство представления лучше всего устраняется известным методом, введенным в теорию функций Риманом. Представим себе, что поверхность кругового кольца двойная и состоит из двух совпадающих кольцеобразных листов, наложенных один на другой. На верхнем листе мы будем изображать части траектории с положительной производной dr/dt, на нижней — с отрицательной dr/dt, вместе с соответствующей системой векторов p_ν. Мы будем считать, что по обеим окружностям оба

[3] В микроканонический ансамбль входят системы, имеющие при заданных q_i любые произвольно взятые p_i (совместимые с величиной энергии).

листа склеены, так как траектория должна переходить с одного листа на другой всякий раз, когда она касается одной из двух граничных окружностей. Легко заметить, что вдоль этих окружностей p_ν для обоих листов совпадают. На этой двулистной поверхности p_ν являются не только *непрерывными*, но и *однозначными* функциями q_ν; в этом и состоит смысл введения такой поверхности.

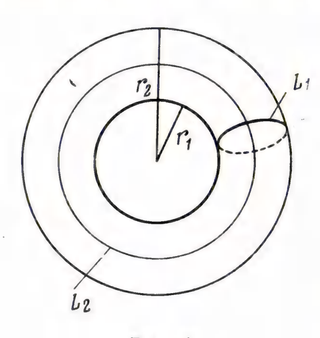


Рис. 1.

На этой двулистной поверхности имеются, очевидно, траектории двух типов, которые при непрерывном изменении не могут быть ни стянуты в одну точку, ни сведены друг к другу. Примеры траекторий каждого типа (L_1 и L_2) изображены на рис. 1; части одной траектории, лежащие на нижнем листе, показаны штрихами. Все другие замкнутые кривые можно либо стянуть в одну точку непрерывным изменением на двулистной поверхности, либо после одного или нескольких оборотов привести к типам L_1 и L_2. Квантовое условие (11) здесь следовало бы применять к линиям обоих типов, L_1 и L_2.

Ясно, что эти рассуждения обобщаются на все движения, удовлетворяющие условию § 4. По мере надобности фазовое пространство следует представлять себе расщепленным на некоторое число «листов», продольно связанных $(l - 1)$-мерными «плоскостями» так, что на возникающем таким способом образовании p_i можно считать однозначными и непрерывными (также и при переходе с одного листа на другой) функциями; эту геометрическую вспомогательную конструкцию мы будем называть «рациональным фазовым пространством». Квантовое условие (11) должно относиться ко всем линиям, замкнутым в рациональном координатном пространстве.

Чтобы придать квантовому условию в этой трактовке точный смысл, интеграл $\int \Sigma p_i dq_i$, распространенный на все замкнутые траектории рационального q_i-пространства, непрерывно переводимые друг в друга, должен иметь одно и то же значение. Доказательство проводится целиком по известной схеме. Пусть L_1 и L_2 (ср. схематическое изображение на рис. 2) будут замкнутые в рациональном q_i-пространстве кривые, которые при сохранении показанного на схеме направления обхода можно непрерывно перевести друг в друга. Тогда изображенная на рис. 2 кривая будет замкнутой, непрерывно стягиваемой в точку. Отсюда вследствие соотношения (10) вытекает, что интеграл вдоль этой линии равен нулю. Учитывая далее, что интегралы по бесконечно близким соединительным линиям $\overline{A_1A_2}$ и $\overline{B_1B_2}$ в силу однозначности p_i в рациональном q_i-пространстве рав-

ны друг другу, заключаем, что интеграл по L_1 равен интегралу по L_2. Потенциал J^* будет бесконечнозначным и в рациональном q_i-пространстве; но в соответствии с квантовым условием эта многозначность простейшая, какую только можно себе представить. Именно, если J^* есть *одно* принадлежащее некоторой точке рационального q_i-пространства значение потенциала, то остальные значения будут равны $J^* + nh$, где n — целое число.

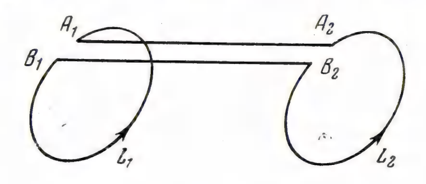


Рис. 2.

Дополнение при корректуре. Дальнейшие размышления показали, что второе из указанных в § 4 условий применимости формулы (11) выполняется всегда автоматически, т. е. действует правило: если движение дает поле p_i, то последнее с необходимостью имеет потенциал J^*.

По теореме Якоби всякое движение системы можно получить из полного интеграла J^* уравнения (5а). Значит, существует по меньшей мере одна функция J^* координат q_i, из которой импульсы p_i рассматриваемого движения системы для каждой точки ее траектории можно получить на основе уравнений

$$p_i = \frac{\partial J^*}{\partial q_i}\,.$$

Теперь надо вспомнить о том, что J^* получается с помощью некоторого дифференциального уравнения в частных производных, т. е. с помощью указания, как следует продолжать функцию J^* в q_i-пространстве. Таким образом, если мы хотим знать, как изменяется J^* для системы при ее движении, мы должны считать функцию J^* продолженной в соответствии с дифференциальным уравнением вдоль траектории (и в ее окрестности). Когда же через некоторый (очень большой) промежуток времени траектория снова окажется в непосредственной близости от точки P, через которую она уже проходила ранее, то производные $\partial J^*/\partial q_i$ дадут нам значения импульсов для обоих моментов времени, если мы проинтегрируем J^* непрерывно по всему промежуточному участку траектории. Вовсе не следует полагать, что при этом продолжении мы снова получим прежние значения $\partial J^*/\partial q_i$; напротив, в общем случае необходимо ожидать, что всякий раз, когда в процессе движения снова приближенно получается рассматриваемая конфигурация координат q_i, появляется совершенно иная система p, так что для *бесконечно продолженного* движения вообще невозможно представить p_i как функции q_i. Если же p_i — и, соответственно, конечное число систем значений этих величин — при возврате конфигурации координат повторяются, то $\partial J^*/\partial q_i$ можно представить в виде функций q_i для бесконечно продолженного движения. Следовательно, если для бесконечно

продолженного движения существует поле p_i, то всегда существует также соответствующий потенцил J^*.

Поэтому можно утверждать следующее. Если существуют l интегралов $2l$ уравнений движения вида

$$R_k(q_i, p_i) = \text{const}, \tag{14}$$

где R_k — алгебраические функции p_i, то $\sum p_i \partial q_i$ всегда будет полным дифференциалом, если p_i выразить через q_i с помощью уравнения (14). Квантовое условие требует, чтобы интеграл $\int \sum_i p_i dq_i$ по неприводимой кривой был кратным величине h. Это квантовое условие совпадает с условием Зоммерфельда — Эпштейна, если, в частности, каждая импульсная координата p_i зависит только от соответствующей координаты q_i.

Если число интегралов типа (14) меньше l, как, например, в рассмотренном Пуанкаре случае проблемы трех тел, то p_i не выражаются через q_i и квантовое условие Зоммерфельда — Эпштейна становится неприменимым даже в указанном здесь несколько обобщенном виде.

46

ВЫВОД ТЕОРЕМЫ ЯКОБИ*

Как известно, канонические уравнения динамики

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (1)$$

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad (2)$$

где H в общем случае является функцией координат q_i, импульсов p_i и времени t, могут быть проинтегрированы, если воспользоваться тем, что, согласно Гамильтону и Якоби, существует функция J от координат q_i и времени t, определяемая как решение уравнения в частных производных:

$$\frac{\partial J}{\partial t} + \overline{H} = 0. \quad (3)$$

При этом $\overline{H}$ получается из H заменой в выражении для H импульсов p_i на производные $(\partial J/\partial q_i)$. Если J есть полный интеграл этих уравнений с постоянными интегрирования α_i, то система канонических уравнений (1), (2) может быть, вообще говоря, проинтегрирована с помощью уравнений

$$\frac{\partial J}{\partial q_i} = p_i, \quad (4)$$

$$\frac{\partial J}{\partial \alpha_i} = \beta_i. \quad (5)$$

* *Eine Ableitung des Theorems von Jacobi.* Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1917, pt. 2, 606—608 (Доложено на заседании Физико-математической секции 22 ноября 1917 г.).

То, что уравнений (3), (4) и (5) достаточно для получения канонических уравнений (1) и (2), проверяется во всех обстоятельных учебниках динамики путем непосредственных вычислений. Напротив, мне не известно ни одного естественного пути, свободного от искусственных приемов, на котором можно было бы перейти от канонических уравнений к системе уравнений (3), (4) и (5) Гамильтона — Якоби. Таким путем может быть следующий.

Если для некоторого определенного момента времени t_0 возьмем координаты q_i^0 и соответствующие импульсы p_i^0 системы, то движение системы будет определяться уравнениями (1) и (2). Это движение я представляю как движение точки в n-мерном пространстве координат q_i. Будем считать, например, что в момент времени t_0 для всех точек (q_i) координатного пространства заданы импульсы p_i, подчиняющиеся уравнениям (1) и (2) для соответствующих систем, так, что p_i^0 являются непрерывными функциями координат q_i; тогда эти начальные условия, в силу уравнений (1) и (2), определяют движение всех этих точек. Назовем совокупность всех таких движений «полем тока».

Теперь вместо того, чтобы это поле описывать так, чтобы координаты и импульсы каждой точки системы считались заданными функциями времени, согласно уравнениям (1) и (2), я могу также считать заданными величины p_i, определяющие состояния движения, в каждой точке (q_i) как функции времени t, т. е. координаты q_i и время t рассматривать как независимые переменные. Оба способа представления точно соответствуют двум способам описания движения жидкости в гидродинамике, которые положены в основу лагранжевых и, соответственно, эйлеровых уравнений движения жидкости.

Имея в виду второй способ представления, я должен заменить левую часть уравнения (1) выражением

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} + \sum_\nu \frac{\partial p_i}{\partial q_\nu} \frac{dq_\nu}{dt},$$

которое, согласно уравнениям (2), можно представить в виде

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} + \sum_\nu \frac{\partial H}{\partial p_\nu} \frac{\partial p_i}{\partial q_\nu}.$$

Следовательно, в соответствии с уравнением (1) получаем систему уравнений

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial q_i} + \sum_\nu \frac{\partial H}{\partial p_\nu} \frac{\partial p_i}{\partial q_\nu} = 0. \qquad (6)$$

Величины $(\partial H/\partial q_i)$ и $(\partial H/\partial p_i)$ являются известными функциями координат q_i, импульсов p_i и времени t. Таким образом, система уравнений (6) представляет собой систему дифференциальных уравнений в частных производных для компонент p_i векторов импульсов, описывающих поле тока.

Теперь возникает вопрос, существует ли такое поле тока, в котором вектор импульса обладает потенциалом, так что для него удовлетворяются следующие условия:

$$\frac{\partial p_i}{\partial q_k} - \frac{\partial p_k}{\partial q_i} = 0, \tag{7}$$

$$p_i = \frac{\partial J}{\partial q_i}. \tag{7a}$$

Если условие (7) выполнено, то уравнение (6) принимает форму

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} + \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} + \sum_{\nu} \frac{\partial H}{\partial p_\nu}\frac{\partial p_\nu}{\partial q_i}\right) = 0.$$

Второе слагаемое в левой части этого уравнения представляет собой полную производную H по координате q_i. Если обозначить через $\overline{H}$ функцию координат q_i и времени t, которая получается из H, если в выражении для H импульсы p_i выразить через q_i и t, то. следовательно, будем иметь

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial q_i} = 0,$$

или, вводя в соответствии с равенством (7а) потенциал J,

$$\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial J}{\partial t} + \overline{H}\right) = 0.$$

Удовлетворить этим уравнениям можно в том случае, если принять, что для J выполняется уравнение

$$\frac{\partial J}{\partial t} + \overline{H} = 0,$$

которое представляет собой не что иное, как гамильтоновское уравнение (3). Оно вместе с соотношением (7а) и определяет решение уравнения поля тока (6).

К уравнениям (5) мы придем следующим образом. Если J есть полный интеграл с произвольной постоянной α_i, то уравнение (3) должно оставаться справедливым, если в выражении для J величину α_i заменить на $\alpha_i +$

$+ d\alpha_i$. Таким образом, должно иметь место соотношение:

$$\frac{\partial^2 J}{\partial t \partial \alpha_i} + \sum_\nu \frac{\partial H}{\partial p_\nu} \frac{\partial^2 J}{\partial q_\nu \partial \alpha_i} .$$

В силу уравнения (3), вместо этого можно записать

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \sum_\nu \frac{dq_\nu}{dt} \frac{\partial}{\partial q_\nu}\right)\left(\frac{\partial J}{\partial \alpha_i}\right) = 0.$$

Однако оператор в скобках тождественно совпадает с оператором (d/dt) — производной по времени в смысле лагранжева способа описания. Следовательно, величина $(\partial J/\partial \alpha_i)$ для *одной* системы остается постоянной в течение ее движения; отсюда для описания движения системы материальных точек следует система уравнений в форме (5).

47

МОЖНО ЛИ ОПРЕДЕЛИТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ТЕЛ ДЛЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ? *

Несколько дней назад я получил от профессора А. Келера (из Висбадена) краткую работу [1], в которой описано поразительное явление при рентгеновских съемках, которое пока еще не получило объяснения. Репродуцированные снимки — чаще всего изображения частей тела человека — по контурам имеют светлую кайму шириной около 1 *мм*, в которой пластинка, по-видимому, получила большее облучение, чем в (незатененной) окрестности рентгеновского снимка.

Я хочу обратить внимание специалистов на это явление и добавить, что оно, вероятно, основано на полном внутреннем отражении. В соответствии с классической теорией дисперсии следует ожидать, что показатель преломления n для рентгеновых лучей близок к единице, но в общем все же отличается от единицы. Показатель преломления n будет больше или меньше единицы, в зависимости от того, влияние каких электронов преобладает — тех, у которых собственная частота меньше, или тех, у которых она больше частоты рентгеновых лучей. Трудность определения в том и заключается, что разность $(n - 1)$ очень мала (около 10^{-4}). Однако легко увидеть, что при почти касательном падении рентгеновых лучей в случае $n < 1$ должно наступить заметное полное отражение.

Вводя в закон преломления

$$\frac{\sin\varphi}{\sin\varphi'} = n$$

дополнительные углы $\psi = 90° - \varphi$ и $\psi' = 90° - \varphi'$, причем ψ и φ' очень малы, и полагая

$$n = 1 + \varepsilon,$$

....

* *Lassen sich Brechungsexponenten der Körper für Röntgenstrahlen experimentell ermitteln*? Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1918, 20, 86—87.

[1] A. Köhler. Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgenstrahlen, 1916, 24, 236 (ср. Lucas. Gräfe und Sillem. Hamburg).

мы придадим закону преломления следующий вид:

$$\psi'^2 - \psi^2 = \varepsilon.$$

Полное внутреннее отражение наступит при отрицательном ε. Предельный угол $\bar{\psi}$ полного внутреннего отражения определяется условием $\psi' = 0$; следовательно, получим

$$\bar{\psi} = \sqrt{-\varepsilon}.$$

Таким образом, если $(-\varepsilon)$ имеет порядок величины 10^{-6}, то $\bar{\psi}$ будет порядка 10^{-3}. Значит, вполне возможно, что светлая кайма на снимках Келера обусловлена падающими почти по касательной на объект лучами, которые испытывают малое отклонение благодаря полному внутреннему отражению, причем их действие на пластину добавляется к действию рентгеновых лучей, проходящих мимо объекта.

В случае положительного значения ε наблюдение менее удобно, так как тогда полное внутреннее отражение на слабо искривленных выступающих частях поверхности тела должно происходить *внутрь* тела.

При нашем полном незнании преломления рентгеновых лучей было бы очень желательно, чтобы кто-нибудь из специалистов в области рентгеновских съемок взял на себя труд проверить, действительно ли здесь имеет место полное внутреннее отражение.

Примечание при корректуре. В случае $\varepsilon > 0$ при съемках закругленных предметов также должен существовать наблюдаемый краевой эффект вследствие преломления лучей, падающих почти по касательной. Здесь, очевидно, следует ожидать узкую затемненную полоску вдоль края тени (на внутренней стороне геометрической границы тени). Ширина этой полоски определяется величиной $\sqrt{\varepsilon}$.

Поступила 21 марта 1918 г.

1920

48

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗВУКА В ЧАСТИЧНО ДИССОЦИИРОВАННЫХ ГАЗАХ*

В то время как наши знания в области химического равновесия заметно расширились, мы еще мало знаем о скоростях реакций в газах. Особенно большая трудность экспериментального исследования скоростей реакций заключается в том, что эти скорости подвергаются каталитическому воздействию твердых стенок. Высокая температура, с которой связано большинство реакций в газах, также создает затруднения, не меньшие, чем ожидаемые высокие значения скорости реакции. Но мне кажется, что все эти трудности можно обойти, определяя скорости реакций косвенно из исследований распространения звука в частично диссоциированных газах.

В том, что подобные исследования могут служить для определения скоростей реакций, легко убедиться следующим образом. Если мы изменим адиабатически объем частично диссоциированного газа настолько быстро, что за время изменения объема химический состав практически не успеет измениться, то газ будет вести себя при этом как обыкновенная смесь. Напротив, изменяя объем настолько медленно, чтобы процесс состоял практически только из состояний химического равновесия, мы получим другую зависимость давления от плотности, такую, что сжимаемость смеси будет меньше, чем в первом случае. Следовательно, скорость звука в зависимости от частоты должна переходить от начального значения к некоторой предельной величине. При промежуточных частотах реакция будет отставать от сжатия таким образом, что возникнет своего рода отставание во времени кривой давления от кривой плотности с превращением механической работы в теплоту. Ниже приводится предварительное

---

* *Schallausbreitung in teilweise dissoziierten Gasen.* Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1920, 380—385.

исследование распространения звука в частично диссоциированном газе, причем рассматривается только реакция простейшего возможного типа ($J_2 \leftrightarrows J + J$)[1].

Рассмотрим сначала чисто механическую часть задачи. Дифференциальное уравнение движения (Эйлера) для плоской волны при обычных для теории звука упрощениях имеет вид:

$$-\frac{\partial \pi}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}. \qquad (1)$$

При этом π означает малое отклонение давления от равновесного значения p, ρ — плотность (равновесная), u — смещение частицы газа в направлении оси X или волнового вектора. Избыток давления π связан с отклонением Δ плотности соотношением, в которое входит смещение u:

$$\Delta = -\rho \frac{\partial u}{\partial x}. \qquad (2)$$

Будем искать закон распространения затухающей плоской синусоидальной волны, полагая

$$\left.\begin{aligned} \pi &= \pi_0 \cos\left[\omega\left(t - \frac{x}{V}\right) + \varphi\right] e^{-\beta x}, \\ \Delta &= \Delta_0 \cos\left[\omega\left(t - \frac{x}{V}\right)\right] e^{-\beta x}, \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

где π_0, Δ_0, ω, V, φ, β — вещественные постоянные. Разность фаз φ соответствует энергии диссипации.

Вместо вещественных выражений (3) мы будем использовать обычным способом комплексные выражения

$$\left.\begin{aligned} \pi &= \pi_0 e^{j(\omega t - ax + \varphi)}, \\ \Delta &= \Delta_0 e^{j(\omega t - ax)}, \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

где для сокращения сделана подстановка

$$a = \frac{\omega}{V} - j\beta. \qquad (5)$$

Разумеется, для u надо написать аналогичное выражение. Так как соотношения (1) и (2) представляют собой линейные уравнения с веществен-

---

[1] Экспериментальные исследования рассматриваемого здесь процесса в N_2O_4 были выполнены уже в 1910 г. в лаборатории Нернста (ср. F. Keutel. Berliner Dissertation, 1910). Там уже было указано на зависимость скорости звука от скорости реакции.

ными коэффициентами, то и вещественные части π, Δ и u сами также удовлетворяют этим уравнениям. Упрощение исследования, достигаемо этим известным из оптики приемом, состоит не только в том, что формулы (4) удобнее дифференцировать, чем (3), но и особенно в том, что в соответствии с формулами (4) имеем

$$\frac{\pi}{\Delta} = \frac{\pi_0}{\Delta_0} e^{j\varphi} = \text{const} . \tag{6}$$

Из (1), (2) и (6) следует уравнение

$$\frac{\pi}{\Delta} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} , \tag{7}$$

отличающееся от обычного волнового уравнения линейных звуковых волн только тем, что в левой части вместо вещественной постоянной $S^2 = \left(\frac{dp}{d\rho}\right)_{\text{адиаб.}}$ стоит комплексная постоянная π/Δ.

Величину π/Δ следует определить, изучая циклический адиабатический процесс. Из π/Δ можно затем найти фазовую скорость V и постоянную затухания β. В самом деле, из уравнения (7) с учетом соотношений (4) и (5) получаем

$$a = \frac{\omega}{V} - j\beta = \omega \left(\frac{\pi}{\Delta}\right)^{-1/2} . \tag{8}$$

Если величина β^2 мала по сравнению с ω^2/V^2, мы получаем более простое приближенное уравнение

$$V + j\,\frac{\beta V^2}{\omega} = \left(\frac{\pi}{\Delta}\right)^{1/2} . \tag{8a}$$

Перейдем теперь к вычислению π/Δ, для чего рассмотрим циклическое адиабатическое изменение объема частично диссоциированного газа. Пусть V будет объем, а φ — плотность частично диссоциированного газа, испытывающего малые изменения во времени своих параметров (ΔV, $\Delta\rho$, Δp и т. д.). Тогда

$$V\rho = mn = \text{const}. \tag{9}$$

Здесь m означает атомный вес вещества J, n — общее число грамм-молекул ассоциированных и неассоциированных атомов J. Тогда из уравнения (9) легко выводится соотношение

$$\frac{\pi}{\Delta} = \frac{\Delta p}{\Delta\rho} = \frac{1}{\rho}\left[p - \frac{\Delta(pV)}{\Delta V}\right]. \tag{10}$$

Уравнение состояния нашего газа можно записать в форме

$$pV = RT\,(n_1 + n_2), \tag{11}$$

где n_1 означает число грамм-молекул J_2, n_2 — число грамм-молекул диссоциированного газа J, так что имеем

$$n = 2n_1 + n_2. \tag{12}$$

Из соотношений (11) и (12) следует

$$\Delta(pV) = R\,(n_1 + n_2)\,\Delta T + RT\,(\Delta n_1 + \Delta n_2),$$

или, с учетом (12) и постоянства n,

$$\Delta(pV) = R\,(n_1 + n_2)\,\Delta T - RT\Delta n_1. \tag{13}$$

Теперь нам осталось найти два соотношения, позволяющих выразить ΔT и Δn_1 через ΔV; тогда, вследствие (10), наше вычисление π/Δ будет закончено. Так как процесс должен быть адиабатическим, то для каждого момента времени должно выполняться равенство

$$CdI - Ddn_1 = -\,pdV,$$

где C означает сумму теплоемкостей диссоциированной и недиссоциированной частей, D — теплоту диссоциации на грамм-молекулу (при постоянном объеме). Таким образом, с допускаемой нами точностью выполняется также уравнение

$$0 = C\Delta T - D\Delta n_1 + p\Delta V. \tag{14}$$

Мы должны еще рассмотреть химическое превращение, происходящее за время dt. При этом мы сделаем одно предположение о динамике реакции распада, которое в свою очередь будет проверено с помощью наблюдений звука. С формальной точки зрения простейшее, но с кинетической точки зрения вовсе не самое очевидное предположение заключается в том, что реакция распада есть реакция первого порядка, т. е. что в единицу времени в единице объема распадаются

$$\varkappa_1\,\frac{n_1}{V}$$

молекул J_2. Ведь эта гипотеза предполагает, что столкновения молекул непосредственно не приводят к распаду. Но вполне возможно, чтобы молекулы с определенной (внутренней) энергией обладали определенной вероятностью распада (как, например, радиоактивные атомы). Или же, возможно, распад молекул вызывается действием излучения, как в по-

следнее время с большой настойчивостью утверждает Ж. Перрен. Если бы распад происходил при столкновении двух молекул J_2 или одной молекулы J_2 с одним атомом J, то вместо приведенного выше выражения появились бы следующие:

$$\varkappa_1 \left(\frac{n_1}{V}\right)^2 \text{ или } \varkappa_1 \left(\frac{n_1}{V}\right)\left(\frac{n_2}{V}\right),$$

причем множитель $\varkappa_1$ можно считать не зависящим от концентраций. Все эти возможности мы будем учитывать, сохраняя выражение $\varkappa_1\, n_1/V$, но допуская, что $\varkappa_1$ может зависеть от концентрации молекул обоих типов.

Для скорости рекомбинации мы должны соответственно положить

$$\varkappa_2 \left(\frac{n_2}{V}\right)^2.$$

В соответствии с этим для элемента времени dt мы получим соотношение

$$V\left[\varkappa_1 \frac{n_1}{V} - \varkappa_2 \left(\frac{n_2}{V}\right)^2\right] dt = -\, dn,$$

или

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}\, n_1 - \frac{n_2^2}{V} = -\frac{1}{\varkappa_2}\frac{dn_2}{dt}. \tag{15}$$

При этом $\varkappa_1/\varkappa_2 = \varkappa$ есть постоянная закона действующих масс, для которой выполняется известное соотношение

$$\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{dT} = \frac{D}{RT^2}. \tag{16}$$

Чтобы извлечь пользу из уравнения (15), обратимся к состоянию, бесконечно мало отличающемуся от состояния равновесия. Таким образом, учитывая равенства (16) и (12) и снова применяя обозначения $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa$, n_1, n_2, V для состояния равновесия (состояния покоя), мы получаем

$$0 = \frac{\varkappa D n_1}{RT^2}\Delta T + \left(\varkappa + \frac{4n_2}{V}\right)\Delta n_1 + \frac{1}{\varkappa_2}\frac{d\Delta n_1}{dt} + \left(\frac{n_2}{V}\right)^2 = 0.$$

Предполагая, что переменные ΔT, Δn_1 и ΔV испытывают циклические изменения, и дополняя их до комплексных величин, содержащих общий множитель $e^{j\omega t}$, мы можем после выполнения дифференцирования в четвертом члене положить

$$0 = \frac{\varkappa D n_1}{RT^2} + \left(\varkappa + \frac{4n_2}{V} + j\frac{\omega}{\varkappa_2}\right)\Delta n_1 + \left(\frac{n_2}{V}\right)^2 \Delta V. \tag{17}$$

Решая систему уравнений (13), (14) и (17), мы получаем ΔT, Δn_1 и ΔV

как функции $\Delta(pV)$. Для отношения $\Delta(pV)/\Delta V$ получим этим способом

$$\frac{-\Delta(pV)}{\Delta V} = \frac{p\left[+\frac{\varkappa D n_1}{T} + R(n_1+n_2)\left(\varkappa - \frac{4n_2}{V} + \frac{j\omega}{\varkappa_2}\right)\right] + \left(\frac{n_2}{V}\right)^2 [RD(n_1+n_2) - CRT]}{C\left(\varkappa - \frac{4n_2}{V} + \frac{j\omega}{\varkappa_2}\right) + \frac{\varkappa D^2 n_1}{RT^2}}. \quad (18)$$

Из (18) и (10) с учетом условия равновесия $\varkappa_1 n_1/V = \varkappa_2 (n_2/V)^2$ прежде всего следует

$$\frac{\pi}{\Delta} = \frac{p}{\rho}\left(1 + \frac{\varkappa_1 A + jR\omega}{\varkappa_1 B + j\bar{c}\omega}\right), \quad (19)$$

где сделаны подстановки

$$\bar{c} = \frac{C}{n_1+n_2} = \frac{c_1 n_1 + c_2 n_2}{n_1+n_2}, \quad (20)$$

$$A = \left(2\frac{D}{T} - \bar{c}\right)\frac{n_1}{n_1+n_2} + R\left(1 - 4\frac{n_1}{n_2}\right), \quad (21)$$

$$B = \frac{D^2}{RT^2}\frac{n_1}{n_1+n_2} + \bar{c}\left(1 - 4\frac{n_1}{n_2}\right). \quad (22)$$

Формулы (19) и (8) полностью решают нашу задачу. Сначала имеем

$$V_{\omega=0} = \sqrt{\frac{p}{\rho}\left(1 + \frac{R}{\bar{c}}\right)}. \quad (23)$$

Отсюда можно экспериментально определить $\bar{c}$ и по известной формуле диссоциации вычислить A и B. Далее, из (19) следует

$$\Delta_{\omega=0} = \sqrt{\frac{p}{\rho}\left(1 + \frac{A}{B}\right)}. \quad (24)$$

Для частот, при которых поглощение звука достаточно мало, получается приближенное уравнение

$$V = \sqrt{\frac{p}{\rho}\left(1 + \frac{\varkappa_1^2 AB + R\bar{c}\omega^2}{\varkappa_1^2 B^2 + \bar{c}^2\omega^2}\right)}, \quad (25)$$

охватывающее (23) и (24) в качестве частных случаев. Оно может служить

для определения $\varkappa_1$. Наконец, из опытов при разных плотностях газа следует определить, зависит ли $\varkappa_1$ от плотности.

Поступила 29 апреля 1920 г.

В том же томе журнала, на стр. 65 помещено краткое содержание доклада А. Эйнштейна «О моменте инерции молекулы водорода» («*Über das Trägheitsmoment des Wasserstoffmoleküls*»), который впоследствии не был опубликован. В этом кратком содержании доклада упоминается теория Тетроде, который впервые получил формулу для химической (энтропийной) постоянной одноатомного газа. (См. H. Tetrode. Ann. Phys. 1912 38, 434; 39, 255.) Приводим его здесь.

«Если к вращательным степеням свободы молекулы водорода применить теорию Тетроде энтропийной постоянной, то получится формула, которая позволяет точно вычислить момент инерции J из кривой теплоемкости без использования квантовой теории. При этом получается значение $J = 0{,}96 \cdot 10^{-41}$. Работа будет опубликована позднее».

1921

49

ОБ ОДНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ, КАСАЮЩЕМСЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ПРОЦЕССА ИСПУСКАНИЯ СВЕТА *

Не приходится сомневаться в том, что излучение, испускаемое покоящимся атомом при элементарном (в смысле квантовой теории) процессе, является монохроматическим. В случае же, когда излучающая частица обладает некоторой скоростью относительно системы координат, испускаемое при элементарном процессе излучение должно иметь разную частоту в разных направлениях. Если v — скорость движения частицы, ν_0 — частота излучения относительно частицы при элементарном процессе, то в первом приближении должно выполняться соотношение

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c} \cos \vartheta\right), \tag{1}$$

где ν означает угол между направлением движения частицы и рассматриваемым направлением излучения.

С другой стороны, рассматривая фундаментальное для квантовой теории условие частот Бора

$$E_2 - E_1 = h\nu, \tag{2}$$

связывающее изменение энергии атома с частотой испускаемого света, приходится предполагать, что каждому элементарному акту испускания, в том числе и акту излучения *движущегося* атома, можно, по-видимому, приписывать только одну-единственную частоту.

Вопрос о том, что соответствует действительности — следствие волновой теории или вывод, подсказываемый, если не требуемый, квантовой теорией, — можно решить следующим образом (см. схему на рис. 1). Узкий пучок каналовых лучей K, который служит источником света, собирается линзой L_1 в плоскости щели S, причем эта щель вырезает небольшую часть этого изображения пучка. Свет, исходящий из каждого эле-

---

* *Über ein den Elementarprozeß der Lichtemission betreffendes Experiment.* Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1921, 882—883 (См. статью 51.— *Ред.*).

мента этого изображения, превращается линзой L_2 в параллельный пучок; точнее говоря, поверхности равной фазы превращаются в плоскости.

Согласно волновой теории возникающий при элементарном актесвет, проходящий через нижний край линзы, должен иметь более короткую длину волны, чем свет, проходящий через верхний край линзы. Появляющиеся за линзой L_2 плоскости равной фазы станут не строго параллельными, а слегка наклоненными одна к другой наподобие веера. Установив за L_2 сфокусированный на бесконечность телескоп, мы увидим в нем изображение щели, причем точно на том же месте, как если бы свет испускался покоящимися частицами. Отдельные точки изображения, соответствующие фазовым плоскостям элементарного процесса, хотя и не будут совпадать, однако все попадут в оптическое изображение щели.

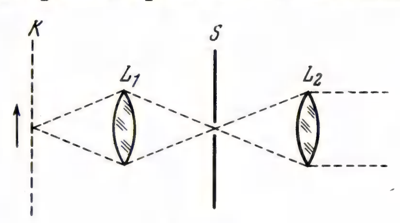


Рис. 1.

Но положение вещей изменится, если между L_2 и телескопом поместить слой диспергирующего вещества, например сероуглерода (CS_2). Вследствие дисперсии и зависимости частоты от положения в пространстве плоскости равной фазы, свет внизу будет распространяться медленнее, чем вверху, так что следует ожидать отклонения света, испускаемого движущимися частицами каналовых лучей. Это отклонение, если оно существует, должно легко наблюдаться. Если расстояния KL_1 и L_1S равны и Δ означает расстояние SL_2, l — толщину слоя диспергирующей среды, то угол отклонения α дается формулой

$$\alpha = \frac{l}{\Delta}\,\frac{v}{c}\,\frac{dn}{(d\nu/\nu)}\,, \tag{3}$$

где v/c — отношение скорости частицы каналовых лучей к скорости света, n — показатель преломления диспергирующего вещества, ν — частота, dn и $d\nu$ — соответствующие приращения этих величин. Для слоя CS_2 толщиной 50 *см* при $\Delta = 1$ *см* ожидаемое отклонение должно составить более $2°$.

Напротив, если элементарный акт имеет единственную частоту, то частота света при отдельном элементарном процессе не будет зависеть от направления; требуемого волновой теорией отклонения тогда не будет. Я не буду более подробно обсуждать здесь эту возможность, но только отмечу, что она очень хорошо согласовалась бы с существованием эффекта Допплера, установленным И. Штарком.

К экспериментальному решению поставленного здесь вопроса я приступаю вместе с Гейгером.

Исправление результатов этой работы дано в статье 51.

50

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ К СВЕРХПРОВОДИМОСТИ МЕТАЛЛОВ*

Вряд ли можно позавидовать теоретику — исследователю природы. Его труд судит неумолимый и не очень-то дружелюбный судья—опыт. Опыт никогда не скажет теории «да», но говорит в лучшем случае «может быть», большей же частью — просто «нет». Когда опыт согласуется с теорией, для нее это означает «может быть»; когда же он противоречит ей, объявляется приговор: «нет». Наверное, почти каждая теория сразу после появления получает свое «нет». Здесь мы остановимся кратко на судьбе теорий электропроводности металлов и рассмотрим революционизирующее влияние, которое оказывает на наши представления о электропроводности металлов открытие сверхпроводимости.

Как только было признано, что отрицательное электричество воплощается в субатомных носителях с определенным зарядом и массой (т. е. в электронах), возникло естественное предположение, что проводимость металлов определяется движением электронов. Далее, то обстоятельство, что металлы лучше проводят тепло, чем неметаллы, а также существование закона Видемана — Франца, говорящего о независимости отношения электропроводности чистых металлов к их теплопроводности (при обычной температуре), давали основание считать ответственными и за теплопроводность главным образом те же электроны. Эти соображения привели к созданию электронной теории металлов (Рикке, Друде, Г. А. Лоренц), построенной по образцу кинетической теории газов. Электронная теория предполагала, что в металлах имеются электроны, которые, если отвлечься от столкновений, испытываемых ими время от времени с атомами металла, движутся свободно, обладая средней энергией теплового движения $^3/_2\ kT$, подобно молекулам газа.

Эта теория добилась поразительного успеха, выразив с замечательной точностью коэффициенты закона Видемана — Франца через отношение

* *Theoretische Bemerkungen zur Supraleitung der Metalle.* Gedankbook Kammerling Onnes. Leiden, 11 March, 1922, 429—435.

механической массы электрона к его заряду. Она также качественно объяснила термоэлектрические явления, эффект Холла и т. д. И какие бы изменения ни произошли с теорией электропроводности в будущем, всегда, по-видимому, сохранится основа ее основ — гипотеза о том, что электрическая проводимость определяется движением электронов.

Формула Друде для удельного сопротивления металлов ω гласит

$$\omega = \frac{2m}{\varepsilon^2}\,\frac{u}{nl}\,, \tag{1}$$

где m есть масса, ε — заряд электрона, u — средняя скорость, n — плотность частиц и l — длина свободного пробега электронов. К сожалению, в теорию входят три неизвестные функции температуры — u, n, l, из которых *одна* (u), в соответствии с кинетической теорией теплоты, должна быть связана с абсолютной температурой соотношением

$$mu^2 = 3kT. \tag{2}$$

Плотность электронов n должна быть мала по сравнению со средней плотностью атомов, так как иначе непонятно, почему электроны не вносят заметного изменения в удельную теплоемкость металлов.

Насколько основная формула (1) пригодна для объяснения зависимости удельного сопротивления от температуры? Здесь мы сталкиваемся с серьезными трудностями. Согласно соотношению (2), скорость u должна быть пропорциональной $\sqrt{T}$. Заметной температурной зависимости длины свободного пробега l, на первый взгляд, не должно быть. Число ионизованных атомов n, напротив, должно быстро возрастать с температурой, так как диссоциация мало диссоциированного вещества быстро растет с T. Значит, следовало бы думать, что сопротивление чистых металлов быстро убывает с повышением температуры. Но ничего подобного не наблюдается; как известно, сопротивление чистых металлов при высоких температурах возрастает почти пропорционально T.

Чтобы объяснить этот очевидный факт на основе формулы (1), приходится обращаться к гипотезам: число свободных электронов n не зависит от температуры; длина свободного пробега электронов обратно пропорциональна корню квадратному из теплосодержания металла. Видоизменив таким образом формулу (1), Камерлинг-Оннес сумел представить свойства металлов в несверхпроводящем состоянии с замечательной точностью. Гипотеза о зависимости длины свободного пробега от теплового возбуждения выглядит не очень странной; можно представить себе, что в невозбужденном металле электрон движется как в пустоте, но что неоднородности, обусловленные тепловыми колебаниями, создают электрические поля, которые отклоняют электроны. Гипотеза о независимости n от температуры, напротив, весьма сомнительна. Да и предлагаемую зависимость l

от теплосодержания крайне трудно обосновать количественно. Однако успех рассуждений Камерлинг-Оннеса показывает, по-видимому, что сопротивление определяется в основном тепловым возбуждением металла (не электронов). Только таким образом можно объяснить тот факт, что при более высоких температурах сопротивление подчиняется закону

$$\omega = \varkappa (T - \vartheta),$$

а не закону

$$\omega = \varkappa T$$

и что сопротивление несверхпроводящих металлов при низких температурах перестает зависеть от температуры[1]. Кривизна кривой сопротивления при низких температурах благодаря этому оказывается косвенно связанной с квантов й теорией.

В соответствии с указанным выше представлением, при понижении температуры сопротивление несверхпроводящих металлов должно было стремиться к нулю, тогда как в действительности оно стремится к предельному значению, отличному от нуля. Однако Камерлинг-Оннес обнаружил, что это граничное значение сильно зависит от малых количеств примесей. Он нашел также, что эти малые примеси вызывают параллельный сдвиг по вертикали всей кривой сопротивления, т. е. что они создают «аддитивное сопротивление», так что сопротивление чистого однородного металла будет, по всей вероятности, стремиться к нулю. Следует упомянуть, что этот в высшей степени примечательный факт никак не поддается объяснению с помощью формулы (1). Действительно, если мы припишем с этой целью особые свойства столкновениям электронов, то это, как легко показать, приведет к постоянству величины $1/l$. Но из постоянства величины $1/l$ следует не постоянное с температурой сопротивление, а пропорциональное u (или u/n). Однако величину u нельзя считать независимой от температуры, так как это связано с отказом от единственного достижения теории — объяснения закона Видемана — Франца. По этой же причине трудно объяснить теоретически постоянство сопротивления металлов с примесями при низких температурах.

Из всего сказанного видно, что теория теплового движения электронов оказывается несостоятельной уже в области обычной проводимости, даже без учета сверхпроводимости. С другой стороны, вполне возможно, что закон Видемана — Франца будет получен из какой-то другой теории, объясняющей электропроводность и теплопроводность электронным механизмом.

---

[1] Ср., например. Comm. N 142a, Versl. Ak. Amsterdam, Juni 1914 (фиг. 3 для Sn, Cs, Cd) и Suppl. N 34b, Report Third Int. Congr. Refr., Chicago (фиг. 5 для Hg)

Несостоятельность теории стала совершенно явной после открытия сверхпроводимости металлов. То, что сверхпроводимость никак нельзя объяснить тепловым движением электронов, было убедительно доказано Камерлинг-Оннесом в опытах, в которых тонкий слой металла-сверхпроводника, нанесенный на несверхпроводящие проволоки, оставался сверхпроводящим. Казалось бы, электроны из покрытия с течением времени должны проникать в несверхпроводник, и среднее движение, отвечающее электрическому току, будет затухать. А это значит, что система не должна бы быть сверхпроводящей.

Если бы мы захотели приписывать сверхпроводимость свободным электронам, то пришлось бы считать их неучаствующими в тепловом движении, т. е. считать, что отрицательное электричество в сверхпроводнике с током не участвует ни в каком движении, кроме того, которое, составляет электрический ток. Против такого представления говорит не только теория Резерфорда — Бора, согласно которой всюду внутри тела должны действовать сильные электрические поля, но и тот факт, что сверхпроводимость разрушается умеренными магнитными полями. Ведь в эффекте Холла поперечные силы, создаваемые силой Лоренца, должны уравновешиваться накоплением электростатических зарядов на поверхностях, так что магнитное поле не могло бы действовать на электроны.

Поэтому электропроводность следует связывать, по-видимому, с периферийными электронами атома, движущимися вокруг ядер с большой скоростью. Действительно, согласно теории Бора, трудно себе представить, чтобы обращающиеся с большой скоростью периферийные электроны в атомах, например паров ртути, теряли существенную часть своей скорости при сжижении, сопровождаемом сравнительно малыми изменениями энергии. Поэтому при современном состоянии наших знаний дело выглядит так, как будто свободных электронов в металлах нет вообще. Тогда проводимость металла должна заключаться в том, что атомы обмениваются периферийными электронами. Но если какой-нибудь атом получит от соседнего атома электрон, не отдавая приблизительно в то же время свой электрон соседнему атому, то энергия нашего атома должна претерпевать сильные изменения, чего, конечно, не происходит в случае токов в сверхпроводнике, циркулирующих без затраты энергии. Таким образом, представляется неизбежным, что сверхпроводящие токи переносятся замкнутыми цепочками молекул (проводящими цепочками), электроны которых беспрестанно совершают циклический обмен. Поэтому Камерлинг-Оннес сравнивает замкнутые токи в сверхпроводниках с молекулярными токами Ампера.

При нашем явно недостаточном знании законов квантового поведения сложных систем мы очень далеки от того, чтобы воплотить эту довольно неопределенную идею в теорию. Мы можем лишь поставить несколько

вопросов, которые могут быть решены экспериментально. Правда ли, что эта граница между двумя сверхпроводящими металлами никогда не бывает сверхпроводящей? Далее напрашивается мысль, что по этой причине сверхпроводимость до сих пор обнаруживалась только у тех металлов, точка плавления которых лежит при сравнительно низкой температуре, так как примеси в таких металлах могут существовать не в виде истинного раствора, а в виде малых комплексов, которые выделяются при пластическом состоянии металла.

Далее, необходимо иметь в виду, что проводящие цепочки могут пропускать не сколь угодно слабые, а только конечные токи определенной величины, что также можно проверить опытом.

Идея, что проводящие цепочки могут разрушаться магнитным полем, является естественной и даже почти необходимой, так же, как и представление о том, что проводящие цепочки разрушаются тепловым движением, если оно достаточно сильное, а участвующие в нем кванты энергии $h\nu$ достаточно большие. Таким образом можно понять переход сверхпроводника в нормальный проводник при повышении температуры и, может быть, даже резкую температурную границу сверхпроводимости. Электропроводность при обычной температуре объясняется, возможно, беспрестанным образованием и разрушением проводящих цепочек при тепловом движении.

Это фантазирование можно оправдать только теперешним затруднительным положением теории. Ясно, что для объяснения сверхпроводимости надо искать новые пути. Но не исключено, что проводимость при обычной температуре основывается на сверхпроводимости, беспрестанно разрушаемой тепловым движением.

Эта мысль подсказывается тем, что частота перехода электронов к соседнему атому, возможно, тесно связана с частотой обращения электронов в изолированном атоме. Таким образом, мы приходим к предположению, что элементарные токи отдельных проводящих цепочек должны достигать значительной величины. Если эта идея должна сохранить квантовую причину элементарных токов, то было бы очевидно, что такие цепочки никак не могут содержать разные атомы.

P. S. Указанные в конце предположения, не претендующие, впрочем, на новизну [2], частично опровергаются важным экспериментом, выполненным в последние месяцы Камерлинг-Оннесом. Именно, он показал, что в месте контакта различных сверхпроводников (свинца и олова) измеримого омического сопротивления не существует.

[2] Ср., например, B. F. Haber. Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1919, 506.

51

К ТЕОРИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СВЕТА В ДИСПЕРГИРУЮЩИХ СРЕДАХ *

В заметке, опубликованной недавно в этом журнале [1], я предложил оптический эксперимент, для которого, по моим соображениям, волновая теория должна дать иной результат, чем квантовая теория. Рассуждение было таким. Движущаяся в фокальной плоскости линзы частица каналовых лучей испускает свет с эксцентричными поверхностями равной фазы, который при преломлении в линзе превращается в свет с непараллельными плоскостями равной фазы (в «веерообразную» систему плоскостей). Частота, а значит и скорость распространения такого света, есть функция точки. Если мы будем пропускать такой свет через диспергирующую среду, то в ней скорость распространения поверхностей равной фазы будет функцией точки; значит, поверхности равной фазы при прохождении через диспергирующую среду будут поворачиваться, что оптически должно наблюдаться как отклонение света.

Так как Эренфест и Лауэ выразили сомнение в доказательности этого рассуждения, я исследовал распространение света в диспергирующих средах с точки зрения волновой теории более подробно и действительно нашел, что упомянутое рассуждение ведет к неверному результату. Причина этого, как правильно указал Эренфест, состоит в том, что если мы будем следить за гребнем волны, то в диспергирующих средах можем достичь точек, лежащих вне данного цуга волн, и тогда плоскость гребня волны хотя и поворачивается, но физически она уже не существует; вместо нее в другом месте возникает новая плоскость с новой ориентацией.

Наша цель заключается в том, чтобы найти с точки зрения волновой теории точное математическое описание процесса, происходящего в диспергирующей среде. При этом заранее можно ограничиться рассмотре-

---

* *Zur Theorie der Lichtfortpflanzung in dispergierenden Medien.* Sitzungsber. preuss Akad. Wiss., Phys.-math., Kl., 1922, 18—22.

[1] Статья 49.

нием двумерных процессов, т. е. таких, при которых составляющие поля не зависят от координаты z. Мы будем исходить из того, что в отношении чисто синусоидальных волн диспергирующие среды не отличаются от недиспергирующих. Поэтому, если φ означает какую-нибудь функцию, удовлетворяющую волновому уравнению, например, z-компоненту напряженности электрического поля, то формула

$$\varphi = \frac{A}{\sqrt{r}} e^{j\left[\omega\left(t - \frac{r}{V}\right) + \alpha\right]} \tag{1}$$

будет решением волнового уравнения для всех r, больших по сравнению с длиной волны $2\pi V/\omega = \lambda$, причем φ означает амплитуду в момент времени t в точке наблюдения (x, y), находящейся на расстоянии r от фиксированной точки (ξ, η). Через A, ω, V и α обозначены вещественные постоянные, причем вследствие оптических свойств среды ω и V связаны между собой некоторым соотношением. Всякая аддитивная комбинация решений типа (1), вследствие линейности дифференциальных уравнений, снова есть решение.

Представим себе теперь, что на непрерывной заданной кривой в плоскости XY располагается непрерывный ряд источников, возбуждающих волны типа (1). Тогда положения источников (ξ, η) следует рассматривать как заданную функцию длины дуги s на кривой. На достаточном удалении от кривой решением уравнений тогда будет интеграл, взятый по этой кривой,

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \int \frac{A}{\sqrt{r}} e^{jH} ds, \\ H &= \omega\left(t - \frac{r}{V}\right) + \alpha. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Величины A, ω, α и V следует считать медленно меняющимися на кривой, так что их изменение при продвижении по кривой на длину волны λ бесконечно мало. Длину волны будем считать малой по сравнению с радиусом кривизны кривой, а этот радиус — малым по сравнению с расстоянием от точки наблюдения r до точек кривой. Вычисление интеграла (2) приводит к теории распространения света, включающей теорию явлений дифракции Фраунгофера и Френеля в рассмотренном здесь цилиндрическом случае при условии, что величина ω постоянна. Если же ω зависит от s, получаются нестационарные решения, в которых ход лучей зависит от времени.

Нас здесь интересует не проблема дифракции, а проблема оптики в пренебрежении дифракцией. Зададим вопрос: какие точки к моменту времени t будут освещенными и какие нет, и притом без учета явлений диф-

ракции. На этот вопрос легко ответить в случае решений вида (2). Величина H зависит от выбора точки наблюдения и точки на кривой и в общем случае изменяется быстро, когда точка источника движется по кривой; тогда e^{jH} будет быстро осциллирующей функцией. Поэтому существенный вклад в интеграл могут вносить только те части кривой, для которых $\frac{\partial H}{\partial s}$ обращается в нуль. Если в рассматриваемый момент времени такие части кривой для точки наблюдения существуют, то она «освещена», в противном случае она «затемнена».

Выберем теперь в качестве кривой отрезок оси X между $\xi = -b$ и $\xi = +b$ и рассмотрим решение только для точек наблюдения с положительными y. Если мы будем интересоваться только осью пучка лучей, считая его бесконечно тонким, то достаточно, очевидно, найти условие освещения для середины отрезка ($\xi = 0$). Мы получаем, следовательно, условие для хода лучей

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{\xi=0} = 0. \tag{3}$$

В рассматриваемых нами геометрических условиях волновая нормаль, очевидно, направлена по радиус-вектору, проведенному из начала координат в точку наблюдения.

Нас интересует случай пучка в диспергирующей среде, изменяющей направление лучей с постоянной угловой скоростью. Мы будем приближаться к этому случаю шаг за шагом, рассматривая более простые случаи.

1. Цуг волн постоянного направления. Специализируем равенство (2) условиями

$$\frac{\partial \omega}{\partial \xi} = 0,$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \xi} = 0.$$

Кроме того, с хорошей точностью здесь и в дальнейшем положим

$$r = r_0 - \frac{x}{r_0}\,\xi, \tag{4}$$

где $r_0 = \sqrt{x^2 + y^2}$. Условие (3) дает

$$x = 0.$$

Таким образом, свет распространяется вдоль оси Y.

2. Цуг волн переменного направления в недиспергирующей среде. Полагаем

$$\frac{\partial \omega}{\partial \xi} = \gamma,$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \xi} = 0.$$

Тогда

$$H = (\omega_0 + \gamma\xi)\left(t - \frac{r_0}{V} + \frac{1}{V}\,\frac{x}{r_0}\,\xi\right) + \alpha.$$

Скорость V в этом случае не зависит от частоты $\omega/2\pi$. Уравнение (3) дает

$$\gamma\left(t - \frac{r_0}{V}\right) + \frac{\omega_0}{V}\,\frac{x}{r_0} = 0. \qquad (5)$$

В том, что здесь мы действительно имеем дело с лучом переменного направления, можно убедиться следующим образом. Свет, достигающий точки наблюдения к моменту времени t, проходит начало координат в момент $t' = t - r_0/V$. Освещенные точки наблюдения располагаются в направлении

$$\frac{x}{r_0} = -\gamma\,\frac{V}{\omega_0}\,t'.$$

Следовательно, это направление изменяется в зависимости от времени t'. Свет, проходящий через начало координат в определенный момент времени t', распространяется прямолинейно.

3. Цуг волн переменного направления в диспергирующей среде. Снова полагаем

$$\frac{\partial\omega}{\partial\xi} = \gamma,$$

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\xi} = 0.$$

Однако здесь надо учитывать, что V зависит от ω. Полагая $n = c/V$, имеем

$$n = n_0 + \frac{dn}{d\omega}\,d\omega = n_0 + \frac{dn}{d\omega}\,\gamma\xi,$$

и, следовательно,

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{c}\left(n_0 + \frac{dn}{d\omega}\,\gamma\xi\right);$$

таким образом,

$$H = (\omega_0 + \gamma\xi)\left[t - \frac{1}{c}\left(r_0 - \frac{x}{r_0}\,\xi\right)\right]\left(n_0 + \frac{dn}{d\omega}\,\gamma\xi\right) + \alpha.$$

Условие (3) здесь дает

$$\gamma\left[t - \frac{r_0}{c}\left(n_0 + \omega\,\frac{dn}{\omega}\right)\right] + \frac{\omega_0}{c}\,n_0\,\frac{x}{r_0} = 0. \qquad (6)$$

Спросим теперь: что будет происходить с группой волн, пересекающей плоскость $y = 0$ за короткий промежуток времени вблизи момента $t = 0$? Как известно, такая группа распространяется не со скоростью $V = c/n$, но с групповой скоростью

$$V_g = \frac{c}{n + \omega\,\dfrac{dn}{d\omega}}.$$

Для точек наблюдения, освещаемых этой группой волн, должно выполняться соотношение

$$t - \frac{r_0}{V_g} = t - \frac{r_0}{c}\left(n + \omega \frac{dn}{d\omega}\right).$$

Таким образом, соотношение (6) и в этом случае дает

$$x = 0. \tag{7}$$

Следовательно, группа волн распространяется прямолинейно вдоль оси Y, и волновая нормаль тоже направлена по оси Y.

Тем самым показано, что свет, испускаемый движущимися каналовыми лучами, в диспергирующих средах отклонения не испытывает — в противоречии с прежним элементарным рассмотрением. Это показал также и опыт, выполненный Гейгером и Боте в Имперском физико-техническом институте при дружеском содействии Э. Варбурга. В соответствии с результатом этого теоретического рассмотрения, получить из опыта более глубокие заключения о природе элементарного процесса невозможно.

Следует еще заметить, что отклонение света в диспергирующих средах в зависимости от скорости излучающей молекулы привело бы к противоречию со вторым началом термодинамики, на что обратил внимание Лауэ. Но поскольку такого искривления в соответствии с волновой теорией не происходит, вряд ли нужно более подробно останавливаться здесь на этом обстоятельстве.

Считаю своим приятным долгом выразить сердечную благодарность Варбургу, Гейгеру и Боте.

Поступила 27 февраля 1922 г.

52

КВАНТОВО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ К ОПЫТУ ШТЕРНА И ГЕРЛАХА*

(Совместно с П. Эренфестом)

§ 1. Чтобы установить наличие у атомов магнитного момента и, если он имеется, его ориентацию при прохождении через магнитное поле, О. Штерн и В. Герлах [1] пропускали пучок атомов серебра через магнитное поле. Этот опыт дал очень интересный результат: магнитные моменты всех атомов выстраиваются вдоль силовых линий магнитного поля, причем примерно половина атомов ориентируется по полю, другая половина — против поля. Естественно напрашивается вопрос: как же получается такая ориентация атомов?

§ 2. Прежде всего надо отметить, что при входе в отклоняющее магнитное поле атомы не сталкиваются — последние столкновения между ними происходят в испарительной камере плавильной печки.

Спросим сначала, как вообще меняют свою ориентацию магнитные атомы под действием магнитного поля? Если не учитывать испускания и поглощения света, столкновений и других аналогичных процессов, то атомы в магнитном поле будут прецессировать вокруг направления поля (ларморова прецессия). Если направление поля меняется медленно по сравнению со скоростью прецессии, то угол прецессии сохраняется. Поэтому требуемые квантовой теорией углы прецессии (0 и π для атомов серебра, как показывает опыт Штерна и Герлаха) не могут установиться без внешних воздействий, например, без излучения или столкновений.

§ 3. Наиболее очевидное объяснение опыта состоит на первый взгляд в том, что атомы ориентируются при входе в поле электромагнита в результате обмена излучением. Однако в этом случае атомы должны были бы не только отдавать энергию полю излучения, но и приобретать ее — последнее относится к атомам, ориентирующимся антипараллельно си-

* *Quantentheoretische Bemerkungen zum Experiment von Stern und Gerlach.* (Mit. P. Ehrenfest). Zs. Phys., 1922, **11**, 31—34.

[1] O. Stern, W. Gerlach. Zs. Phys., 9, 349, 1922.

ловым линиям. Чему же равно время релаксации магнитных моментов атомов под действием излучения (при комнатной температуре)? Сравнительно точно это время можно оценить, рассматривая переходы из одних квантовых состояний в другие. Мы ведь знаем, что в подобных случаях время перехода для ансамбля атомов совпадает — по крайней мере по порядку величины — с временем релаксации соответствующей классической модели. В случае прецессии атома, обладающего магнитным моментом, такую модель можно представить в виде магнитного диполя, излучающего при коническом вращении. Если бы на прецессию влияло только *спонтанное излучение*, то время релаксации по порядку величины достигло бы 10^{11} *сек* (в магнитном поле 10 000 гаусс). Однако если учесть влияние теплового излучения при комнатной температуре (*«положительное и отрицательное индуцированное излучение»*[2]), то время релаксации сокращается примерно до 10^{9} *сек*.

Во всяком случае эти времена такого порядка, что они не имеют никакого отношения к эксперименту, так как на опыте время релаксации оказывается меньше чем 10^{-4} *сек*.

§ 4. При попытке преодолеть эту трудность напрашиваются два альтернативных предположения.

А. В действительности механизм таков, что атомы никогда не могут попадать в состояние, в котором они квантуются *не полностью*.

Б. При быстрых воздействиях получаются состояния, не удовлетворяющие квантовым правилам ориентации; релаксация к квантовым состояниям происходит путем спонтанного и индуцированного излучения квантов света, причем скорость реакции гораздо больше, чем при переходах из одних квантовых состояний в другие.

В настоящее время, по-видимому, еще нельзя сделать выбор между этими двумя альтернативами; однако принципиальное различие между ними и характерные трудности, к которым ведет каждая из этих альтернатив, можно выявить отчетливо.

§ 5. Обсуждение альтернативы А. 1. Следствия этой альтернативы особенно хорошо проявляются на примере опыта Штерна — Герлаха: в испарительной камере плавильной печи каждый атом серебра полностью квантуется непосредственно после каждого столкновения, и, следовательно, магнитная ось атома ориентируется по магнитному полю в месте столкновения, хотя бы и очень слабому. После своего последнего столкновения атом, проходя через различные части поля, сохраняет свою ориентацию, постоянно следующую направлению поля в соответствующих местах [3].

---

[2] Ср. A. Einstein. Phys. Zs. 1917, 18, 121, § 2 (Статья 44)

[3] Подобное предположение уже было высказано Г. Брейтом во время дискуссии на физическом коллоквиуме в Лейдене.

2. При этом одна часть моментов (одноквантовые моменты) устанавливается параллельно, другая часть — антипараллельно полю, и статистическое распределение определяется температурой и напряженностью поля в испарительном объеме печи, а вовсе не температурой (излучения) и напряженностями поля в пространстве, через которое они пролетают позднее!

3. Поэтому приходится предполагать следующее: даже очень слабые поля должны определять ориентацию непосредственно после столкновения (т. е. после воздействия очень сильных полей). Например, при изменениях направления магнитного поля, как угодно быстрых по сравнению со скоростью ларморовой прецессии, магнитная ось атома должна следовать за направлением поля так же, как и при сколь угодно медленных изменениях. Иначе говоря, при произвольно быстром изменении внешних условий механической системы она должна приходить в такое же конечное состояние, как и при бесконечно медленном (адиабатическом) изменении внешних условий. В том, что это приводит к нарушению уравнений механики, можно легко убедиться на конкретных примерах [4].

§ 6. Обсуждение альтернативы Б. 1. Для опыта Штерна — Герлаха получилась бы следующая картина: в испарительном объеме печи магнитная ось атома непосредственно после столкновения ориентируется произвольно по отношению к слабому магнитному полю в месте столкновения. Ориентация возникает при инфракрасном облучении, а именно при спонтанном излучении и при положительном и отрицательном индуцированном излучении, с установлением параллельно и антипараллельно полю. При этом существенно предположение, что таким переходом из *неквантовых* в квантовые состояния соответствуют вероятности перехода, по порядку величины намного большие, чем вероятности перехода из *квантовых* состояний в квантовые [5]. После последнего столкновения ориентация атома при пролете через различные области поля меняется квазиадиабатически с изменением направления поля, и возникающие при этом ничтожные угловые отклонения от поля исчезают благо-

[4] Вот мысленный пример: как известно, адиабатическое сокращение длины нити тяжелого маятника изменяет частоту ν и энергию ε так, что правило квантования выполняется. Если же укоротить нить быстро, например при вертикальном положении, то ν увеличивается, тогда как энергия, согласно механике, сохраняется. Следовательно, альтернатива «А» требует затраты работы, необъяснимой механически.

Второй пример: магнитный атом в слабом магнитном поле. При бесконечно медленном повороте поля (бесконечно медленном по сравнению со скоростью прецессии) магнитная ось атома в соответствии с законами механики следует за направлением поля. Если то же самое происходит при быстром изменении направления поля, то должно наблюдаться изменение вращательного момента, непонятное с точки зрения механики.

[5] В соответствии с временем релаксации 10^{-4} *сек* вместо 10^{9} *сек*.

даря чрезвычайно слабому обмену излучением в инфракрасной области частот (еще более низких, чем частота прецессии).

2. Статистическое распределение между параллельной и антипараллельной полю ориентациями и в этом случае определялось бы в основном температурой и напряженностью поля в плавильной печи!

3. Согласно альтернативе «Б», одноатомный пар, атомы которого обладают магнитным моментом, будет излучать и поглощать в магнитном поле в области частот, более низких частоты прецессии, следовательно, при соответствующем выборе магнитного поля в области электрических волн.

4. Альтернатива «Б» отличается тем, что переход в квантовые состояния зависит в ней от возможности спонтанного и индуцированного излучения. Следовательно, она приводит к принципиальному различию между системами чисто механическими и системами, способными излучать. Например, ось вращения симметричного тяжелого волчка могла бы принимать квантованные направления по отношению к полю тяжести только при условии, что волчок несет соответствующий электрический заряд. Если же гипотезу «Б» относительно установления ориентации попытаться обобщить на общий случай переходов в квантовые состояния, допуская, например, что и колебания кристаллической решетки, и вращения молекулы самопроизвольно переходят к квантовым траекториям только при наличии соответствующих электрических зарядов, то возникает очевидное противоречие с опытными данными по теплоемкости, например, алмаза и газообразного водорода (H_2).

§ 7. Перечисленные трудности показывают, насколько несовершенны обе рассмотренные выше попытки объяснить результаты опыта Штерна — Герлаха. Идею Бора о том, что в сложных полях вообще не существует точного квантования, мы здесь не рассматривали.

Лейден — Берлин, май — июнь 1922 г.

Поступила 21 августа 1922 г.

1923

53

ЗАМЕЧАНИЕ К ЗАМЕТКЕ В. АНДЕРСОНА „НОВОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА СОЛНЕЧНОЙ КОРОНЫ“ *

Выраженная в названной заметке точка зрения, что отклонение света в окрестности Солнца может вызываться электронным газом, представляется мне недостаточно обоснованной. Не разбирая совсем вопрос о том, возможно ли равновесие рассмотренного автором типа и является ли электронный газ с такой плотностью достаточно прозрачным, можно утверждать, что эта гипотеза не может объяснить отклонение света, так как она приводит к отклонению, имеющему обратный знак.

Андерсон (Astron. Nachr., 1923, 218, 251) связывал непрерывный спектр солнечной короны со свободными электронами. Он сделал также попытку объяснить отклонение света в поле Солнца его преломлением в электронном газе. Эйнштейн в этой и последующей (статья 57) статьях обращает внимание на то, что показатель преломления электронного газа меньше единицы.

* *Bemerkung zu der Notiz von W. Anderson «Eine neue Erklärung des kontinuierlichen Koronaspektrums».* Astron. Nachr., 1923, 219, 19.

54

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА КАНАЛОВ В ФИЛЬТРАХ*

(Совместно с Г. Мюзамом)

Точного метода для определения проницаемости фильтров до сих пор не существует. Мембранные фильтры (Бехгольд, де Хэн) калибруются по скорости протекания воды, твердые фильтры (Чемб рлен, Беркефельд, Пукал и др.) — по их проницаемости для коллоидных частиц, размеры которых приблизительно известны. Такая калибровка является, конечно, очень грубой, вследствие непредвиденных ошибок, вносимых адсорбцией, а также и потому, что действительные размеры частиц эталонных веществ (сывороточного альбумина, гемоглобина и т. д.) неизвестны.

Ниже указывается надежный и легко осуществляемый метод определения наибольшего размера, который может иметь частица органического или живого вещества, прошедшая через фильтр. Фильтр, изготовленный из пористого материала, можно рассматривать как стенку, пронизанную каналами различной ширины. Проницаемость каждого канала определяется его самым узким местом. Поперечник же самого узкого места самого узкого канала легко определить с помощью явлений капиллярности. Действительно, если вначале заполнить канал жидкостью, а затем вытеснять ее сжатым воздухом, то необходимо преодолеть капиллярную силу, если жидкость смачивает стенки канала. В круглом сечении избыточное давление, необходимое для преодоления капиллярных сил, равно $2\sigma/r$, причем σ означает капиллярную постоянную, r — радиус канала. Чтобы полностью вытеснить жидкость, необходимо приложить давление $2\sigma/r_{\min}$, где $r_{\min}$ означает радиус канала в самом узком месте. Если пластина пронизана в поперечном направлении большим числом каналов, заполненных первоначально жидкостью, то воздух начнет проходить через пластину только при таком давлении, при каком он проникает через ка-

---

* *Experimentelle Bestimmung der Kanalweite von Filtern.* (Mit H. Mühsam). Dtsch. Med. Wochenschr., 1923, 49, 1012—1013.

нал с наибольшим размером узкого места. Если r_0 — радиус узкого места самого широкого канала, то избыточное давление, необходимое для проникновения воздуха, составит $2\sigma/r_0$. Легко видеть, что этот результат существенно не изменится, если каналы образуют решетку. Радиус канала r_0 определяет границу фильтрации; для краткости мы будем называть $2r_0$ «размером фильтра».

Мы определили экспериментально «размер» глиняного фильтра, применяемого для некоторых бактериологических целей. Схема нашей установки изображена на рис. 1. Глиняный фильтр имел форму полого сосуда. Он был присоединен к шлангу со сжатым воздухом и погружен в стеклянный сосуд, наполненный эфиром. Эфир был взят потому, что он имеет капиллярную постоянную, примерно в четыре раза меньшую, чем вода.

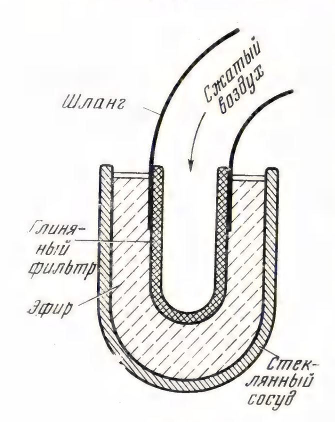


Рис. 1.

Специальными опытами мы убедились, что поры глиняного сосуда после погружения его в жидкость заполняются очень быстро. Таким образом, смачивание стенок каналов заведомо происходит.

Наблюдалось появление в эфире пузырьков, образуемых воздухом, прошедшим через глиняный фильтр. Пузырьки появлялись при избыточном давлении, равном примерно одной атмосфере.

Пренебрегая тем, что поперечное сечение канала (в самом узком месте последнего), возможно, отличается от круга, мы можем положить

$$p = \frac{2\sigma}{r_0} = \frac{4\sigma}{2r_0},$$

причем приближенно следует взять $p = 10^6$, $\sigma = 18$. Тогда получаем:

$$2r_0 = 6{,}72\cdot 10^{-4}.$$

«Размер фильтра» составил, следовательно, около 6,7 *мк* [1].

[1] С другой стороны, определяя с помощью закона Пуазейля ширину каналов фильтров из экспериментально определенного вязкого сопротивления фильтров и экспериментально найденного общего объема каналов в предположении, что фильтр имеет неизвестное число одинаковых каналов с постоянным поперечным сечением, мы получаем значение, большее примерно в десять раз. Это и неудивительно, так как в действительности поперечное сечение канала весьма непостоянно. Напротив, при измерении с помощью капиллярности получается как раз та ширина фильтра, которая определяет процесс фильтрования

Описанный здесь метод становится неудобным, если дело идет о значительно более мелкопористых фильтрах. Например, если бы было

$$2r_0 = 10^{-6} см \left(= \frac{1}{100} мк\right),$$

то для измерения пришлось бы применять избыточное давление в 72 атмосферы. Применяя вместо эфира жидкую углекислоту, постоянная капиллярности которой при обыкновенной температуре по порядку величины равна 1, указанный здесь метод можно распространить на фильтры с более тонкими порами.

К КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ РАДИАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ *

(Совместно с П. Эренфестом)

В опубликованной недавно в этом журнале [1] работе о совместимости формулы излучения Планка с квантовой теорией рассеяния на свободно движущихся электронах В. Паули предложил интересный статистический закон для вероятности возможных, согласно теории Комптона и Дебая, элементарных актов рассеяния квантов в (изотропном) поле излучения. При этом речь идет об элементарном процессе рассеяния, при котором, с одной стороны, в результате столкновения квант переходит из элемента телесного угла $d\varkappa$ и элементарного интервала частот $d\nu$ в элемент телесного угла $d\varkappa'$ и элементарный интервал частот $d\nu'$. С другой стороны, электрон при таком процессе переводится из трехмерного элемента пространства скоростей (или импульсов) $d\omega$ в другой элемент $d\omega'$, совершенно отличающийся от первого таким образом, что законы сохранения импульса и энергии при этом переходе выполняются. Для вероятности таких «переходов определенного рода» Паули предложил гипотетический статистический закон

$$dW = (A\rho + B\rho\,\rho')\,dt. \qquad (1)$$

Здесь ρ и ρ' означают плотности излучения, соответствующие частотам ν и ν', тогда как A и B — величины, зависящие от выбора элементарных интервалов, но не зависящие от ρ (ν). Паули показал, что если статистический закон этого вида выполняется, то электронный газ с максвелловским распределением скоростей остается в статистическом равновесии с излучением, подчиняющимся формуле Планка при одинаковой температуре.

* *Zur Quantentheorie des Strahlungsgleichgewichts.* (Mit P. Ehrenfest). Zs. Phys., 1923, 19, 301—306.

[1] W. Pauli. Zs. Phys., 1923, 18, 272.— *Прим. ред.*

Парадоксальным в этом соотношении выглядит второе слагаемое в скобках, в соответствии с которым количество элементарных актов рассеяния на электроне (квазипокоящемся) в единицу времени пропорционально не просто плотности излучения, а зависит еще от плотности излучения ρ' такой частоты ν', которую имеет квант, изменившийся в результате элементарного акта. Однако Паули показал, что при отбрасывании этого члена вместо формулы излучения Планка для теплового равновесия получается формула Вина, и Паули усматривает в этом члене квантово-теоретическое выражение тех свойств излучения, которые в волновой теории проявляются в виде интерференционных флуктуаций.

Один из нас в опубликованной ранее работе [2] указал статистические элементарные законы для поглощения и испускания света атомом Бора, из которых следует формула излучения Планка. Поставим теперь задачу найти связь предложенных ранее элементарных законов с соотношением (1) так, чтобы основы обоих рассмотрений получались с единой и более общей точки зрения. На самом деле оказывается, что таким способом можно прийти к более глубокому пониманию взаимодействия между излучением и материальными частицами. При последующем изложении мы будем, исходя из первоначальных элементарных законов, шаг за шагом обобщать эти законы.

§ 1. *Первоначальные статистические гипотезы и их связь с формулой излучения Планка* [3]. Рассмотрим молекулу (или атом), обладающую определенными квантовыми состояниями Z. Пусть Z и Z^* будут два таких состояния с энергией соответственно ε и ε^* ($\varepsilon^* > \varepsilon$), которые могут переходить одно в другое, получая или отдавая квант $\varepsilon^* - \varepsilon = h\nu$. Пусть эта молекула находится в изотропном поле излучения, спектральная плотность которого ρ пока пусть остается произвольной функцией ν. Переходы между состояними Z и Z^* должны определяться следующими вероятностными законами.

1. Для перехода находящейся в состоянии Z молекулы в состояние Z^* после поглощения кванта $h\nu$ (положительное индуцированное излучение)

$$dW = b\rho dt. \qquad (2)$$

2. Для перехода находящейся в состоянии Z^* молекулы в состояние Z с испусканием кванта $h\nu$ под действием поля излучения (отрицательное индуцированное излучение)

$$dW = b\rho dt. \qquad (3)$$

[2] A. Einstein. Phys. Zs., 1917, 18, 121 (Статья 44).

[3] Этот параграф не содержит ничего нового по сравнению с цитированной выше статьей.

3. Для перехода находящейся в состоянии Z^* молекулы в состояние Z при испускании кванта $h\nu$ без влияния поля излучения (спонтанное излучение)

$$dW = a dt. \tag{4}$$

Суммарная вероятность перехода $Z^* \to Z$ для молекулы, находящейся в Z^*, следовательно, будет

$$dW = (a + b\rho) dt. \tag{5}$$

При этом статистические веса или вероятности всех квантовых состояний принимаются равными единице. Мы предполагаем, что квантовые состояния с более высоким весом можно представить в виде совокупности нескольких разных дискретных квантовых состояний с одинаковой энергией.

Если в поле излучения имеется много таких молекул, то число n молекул, находящихся в состоянии Z, связано с числом n^* молекул в состоянии Z^* формулой Больцмана

$$\frac{n^*}{n} = e^{-\frac{\varepsilon^* - \varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{6}$$

Чтобы это распределение не изменялось при рассматриваемом нами способе обмена излучением, в соответствии с соотношениями (2) и (5), должно выполняться условие

$$nb\rho = n^* (a + b\rho). \tag{7}$$

Из равенств (6) и (7) следует

$$\rho = \frac{\frac{a}{b}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{8}$$

т. е. формула излучения Планка, если только коэффициенты a и b всегда будут удовлетворять соотношению

$$\frac{a}{b} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}. \tag{9}$$

§ 2. *Распространение этого рассмотрения на случай, когда молекулы могут двигаться свободно.* Прежде всего сделаем замечание, необходимое для понимания последующего и встречающееся также у Паули. Для вывода, изложенного в § 1, несущественно, что молекула может иметь только дискретные состояния или значения энергии. Ведь если плотность состояний — непрерывная функция в фазовом пространстве, то мы вправе заменить состояния Z, Z^* равновероятными, априори бесконечно малыми областями состояний, между которыми возможен радиационный пере-

ход при соблюдении условия $\varepsilon^* - \varepsilon = h\nu$. Тогда будут выполняться соотношения того же вида, что и равенства (2) — (4). Так как выполняется также соотношение (6), то в нашем рассмотрении ничего существенного не изменится.

Далее, если рассматриваемая молекула анизотропна, то исследуемый элементарный процесс или его вероятность будет также зависеть от ориентации молекулы и от направления и поляризации пучка света, взаимодействующего с молекулой в упомянутом процессе. Для таких элементарных процессов и «обратных» им рассуждения § 1 снова остаются в силе. Однако при этом необходимо учитывать одно обстоятельство, на которое мы пока не обращали внимания и которое мы теперь рассмотрим.

Переход $Z^* \rightarrow Z$ нельзя рассматривать просто как обращение во времени процесса $Z \rightarrow Z^*$. Дело не только в том, что в этом случае во втором процессе квант испускался бы в направлении, противоположном тому, которое он имел бы в первом процессе, так что оба процесса в смысле влияния на статистическое равновесие не могли бы взаимно уравновешиваться. Ведь в некоторых случаях, например, когда на атом водорода наложено постоянное магнитное поле, по теории Бора обратных переходов из Z в Z^* не существует вообще. Поэтому в нашем рассмотрении мы должны *предполагать* для каждого перехода $Z \rightarrow Z^*$ существование перехода $Z^* \rightarrow Z$, такого, что при первом процессе поглощается квант того же направления и вообще тождественный тому кванту, который испускается во втором процессе. Для переходов, определенных таким образом, статистические законы, указанные в § 1, должны выполняться.

Перейдем теперь к случаю, когда молекулы могут двигаться, изменяя свою скорость в результате процесса излучения. В этом случае состояние молекулы определяется компонентами скорости ее центра тяжести, а области состояний Z и Z^* — элементарными интервалами компонент скоростей. Тогда ε и ε^* представляют собой значения полной энергии, включающей кинетическую энергию. Элементарные процессы определенного рода в этом случае всегда будут происходить только при взаимодействии с излучением в определенном телесном угле. Разумеется, постоянные a и b и здесь зависят от выбора рассматриваемого элементарного процесса. Если для всех элементарных процессов определенного рода соотношение (9) соблюдается, то температурное равновесие обеспечивается всегда, какой бы ни была зависимость a от конкретного выбора элементарного процесса.

§ 3. *Распространение статистических элементарных законов на случай, когда в элементарном процессе участвуют несколько квантов.* Для элементарного процесса рассеяния характерно, что в нем участвуют два кванта — падающий и рассеянный, причем они имеют разные направления и в общем случае (при движущихся рассеивающих молекулах, атомах или электронах) также разную частоту. Чтобы охватить та-

кие процессы и показать их связь с формулой излучения, мы обобщим схему § 1. Допустим, что в рассмотренном элементарном процессе молекула может поглощать кванты света $h\nu_1$, $h\nu_2$, ... и испускать кванты $h\nu_1'$, $h\nu_2'$, ..., причем и те и другие входят в пучки света определенного, для каждого кванта особого направления. Соответствующие значения плотности излучения будем обозначать ρ_1, ρ_2,... и ρ_1', ρ_2',... Каждому такому частичному процессу поглощения или испускания сопоставим коэффициенты a_1b_1, a_2b_2, ... и соответственно $a_1'b_1'$, $a_2'b_2'$,...

Обобщая соответственно формулы (2) и (5), положим для этого процесса

$$dW = \prod b_1\rho_1 \cdot \prod(a_1' + b_1'\rho_1')\,dt, \tag{10}$$

причем произведение берется по индексам 1, 2, 3..., а коэффициенты a_1b_1 априори зависят не только от рассматриваемых равновероятных состояний молекулы, между которыми происходит элементарный процесс, но от элементарного телесного угла и элементарного интервала частот, к которым принадлежат отдельные световые кванты.

Вероятность «обратного» процесса определяется тогда формулой

$$dW = \prod(a_1 + b_1\rho_1)\cdot\prod b_1'\rho_1' dt. \tag{11}$$

При этом

$$\varepsilon^* - \varepsilon = \sum h\nu_1 - \sum h\nu_1', \tag{12}$$

и, следовательно, при термодинамическом равновесии

$$\frac{n^*}{n} = e^{-\frac{\Sigma h\nu_1 - \Sigma h\nu}{kT}}, \tag{13}$$

где n^* и n — числа молекул, находящихся в состояниях с более высокой и, соответственно, более низкой энергией. Для радиационного равновесия здесь получается, в соответствии с формулами (10) и (11), условие

$$n\cdot\prod b_1\rho_1\prod(a_1' + b_1'\rho_1') = n^*\prod(a_1 + b_1\rho_1)\prod b_1'\rho_1'. \tag{14}$$

Покажем, что для формулы излучения Планка это условие выполняется, если только a и b удовлетворяют соотношению (9).

Если мы положим

$$\frac{b_1\rho_1}{a_1 + b_1\rho_1} e^{-\frac{h\nu_1}{kT}} = f_1 \text{ и т. д.,}$$

$$\frac{b_1'\rho_1'}{a_1' + b_1'\rho_1'} e^{-\frac{h\nu_1'}{kT}} = f_1' \text{ и т. д.,}$$

то условие (14) принимает вид

$$\frac{f_1 f_2 \ldots}{f'_1 f'_2 \ldots} = 1. \qquad (14a)$$

Но так как для формулы излучения Планка с учетом условия (9) все множители f равны 1, то соотношение (14а) и тем самым (14) выполняется. Следовательно, обобщенный элементарный закон (10) совместим с формулой излучения Планка.

Чтобы из формулы (10) получить элементарный закон Паули для рассеяния излучения на электронах, необходимо лишь учесть, что оба произведения в этом случае сводятся к одному-единственному множителю, так что имеем формулу

$$dW = b\rho\,(a + b\rho'),$$

с точностью до обозначений совпадающую с формулой (1).

Поступила 16 октября 1923 г.

56

ПРЕДЛАГАЕТ ЛИ ТЕОРИЯ ПОЛЯ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ КВАНТОВОЙ ПРОБЛЕМЫ? *

§ 1. Общая часть

Большие успехи, достигнутые квантовой теорией за неполную четверть века с момента ее зарождения, не могут скрыть от нас тот факт, что логическое основание этой теории все еще отсутствует. Мы также знаем, что это основание не может заключаться в простом дополнении к классической механике и электродинамике; ведь закон равнораспределения энергии, вытекающий из классической механики, и следующие из классической электродинамики законы, касающиеся энергетических свойств излучения, стоят в непримиримом противоречии с фактами. Стоит лишь вспомнить о вырождении теплоемкости при низких температурах и о вторичных явлениях, сопровождающих поглощение и рассеяние коротковолнового излучения (эффект Комптона).

Перед лицом фактов, охватываемых квантовыми правилами, можно сомневаться в том, что последовательное дальнейшее развитие существующих теорий позволит преодолеть трудности. Суть этих теорий, известных под названиями: механика, электродинамика Максвелла — Лоренца, теория относительности, заключается в том, что они имеют дело с дифференциальными уравнениями, однозначно определяющими процессы в пространственно-временно́м четырехмерном континууме при условии, что эти процессы известны для некоторого пространственно-подобного сечения. В однозначном определении временно́го хода процесса с помощью дифференциальных уравнений в частных производных и заключается метод, позволяющий нам удовлетворять закону причинности. В свете существую-

* *Bietet die Feldtheorie Möglichkeiten für die Lösung des Quantenproblems?* Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., Phys.-math. Kl., 1923, 359—364. (Доложено 13 декабря 1923 г.)

щих трудностей приходится сомневаться, что реальные процессы можно описывать дифференциальными уравнениями. Более того, возникает сомнение в том, может ли всегда без исключений выполняться закон причинности в четырехмерном континууме пространства и времени. С точки зрения теории познания все эти сомнения законны и, в свете существующих глубоких трудностей, вполне понятны. Но прежде чем рассматривать столь далеко идущие возможности, мы должны проверить, действительно ли из всех известных нам исследований и фактов следует, что нельзя ограничиться дифференциальными уравнениями в частных производных. Каждому, кто почувствует удивительную уверенность, с которой волновая теория объясняет геометрически столь запутанные явления интерференции и дифракции света, будет трудно поверить, будто дифференциальное уравнение в частных производных в конце концов непригодно для описания реальных фактов.

Рассматривая критически теорию Максвелла — Лоренца, мы видим, что ее фундамент состоит из двух формально слабо связанных частей, а именно из дифференциальных уравнений электромагнитного поля и из уравнений движения (положительных и отрицательных) электронов. Явления дифракции и интерференции, превосходно подтверждаемые опытом, формально определяются в основном одними лишь уравнениями поля, а процессы поглощения, которые теория не может воспроизводить в согласии с опытом, определяются, напротив, главным образом законом движения электрона. Поэтому напрашивается (часто высказываемая) мысль, что уравнения поля необходимо сохранить, а от уравнений движения электронов следует отказаться [1]. Это, конечно, привело бы к тому, что в существующей теории не удалось бы сохранить локализацию энергии в поле. Эту теоретическую возможность мы не будем далее рассматривать по той простой причине, что до сих пор не видно никакого пути для получения новых законов движения электронов. Попытка Ми дополнить уравнения поля таким образом, чтобы они выполнялись и внутри электронов, пока не дала никаких полезных результатов. Этот метод сам по себе мог бы привести к объединению основ теории, сделав излишними особые уравнения движения для электронов. Однако решить квантовую проблему на этом пути также едва ли возможно; это будет показано далее в рассуждении, которое, на мой взгляд, приведет нас к самому важному пункту всей проблемы.

Согласно существующим в настоящее время теориям, начальное состояние системы можно выбрать произвольно; дифференциальные уравне-

[1] Основы механики сами по себе уже противоречат квантовым явлениям (несостоятельность закона равнораспределения). Поэтому от уравнений движения материальной точки следует отказаться независимо от того, можно сохранить теорию поля или нет.

ния определяют затем развитие процесса во времени. Согласно нашим знаниям о квантовых состояниях, особенно тем, которые приобретены в результате развития теории Бора за последнее десятилетие, эта черта классической теории не соответствует действительности. Начальное состояние электрона, движущегося вокруг ядра водорода, нельзя выбрать произвольно: этот выбор должен быть согласован с квантовыми условиями. Вообще говоря, не только развитие во времени, но и начальные состояния подчиняются определенным законам.

Можно ли это свойство процессов природы, которому мы, по-видимому, должны придавать всеобщее значение, описать теорией, основанной на дифференциальных уравнениях в частных производных? Конечно, можно; мы должны только сделать, чтобы уравнения были «переопределены» относительно переменных пóля. Другими словами, число дифференциальных уравнений должно быть больше, чем число определяемых ими переменных пóля. (В случае общей теории относительности число независимых уравнений должно было бы быть больше, чем число переменных пóля, уменьшенное на 4, так как вследствие свободного выбора координат в этой теории 4 переменных пóля не определяются уравнениями.) Геометрия Римана показывает нам прекрасный пример переопределенности, имеющей, по-видимому, прямое отношение и к нашей проблеме. Требуя, чтобы все компоненты риманова тензора кривизны $R_{ik,lm}$ обращались в нуль, мы получаем эвклидово пространство, полностью определенное и вообще не нуждающееся в «начальных условиях». В континууме четырех измерений при этом получаются 20 алгебраически независимых уравнений, которым удовлетворяют 10 коэффициентов $g_{\mu\nu}$ квадратичной метрической формы.

Аналогично мы попытаемся внести переопределенность в уравнения электромагнитного и гравитационного полей, ограничивая возможности следующими условиями:

1. Уравнения должны быть общековариантными и в них должны входить только компоненты метрического поля $g_{\mu\nu}$ и компоненты электрического поля $\varphi_{\mu\nu}$.

2. Искомая система должна обязательно содержать уравнения, удовлетворяющие теории гравитации и теории Максвелла, а именно:

$$R_{il} = -\varkappa T_{il},$$

$$T_{il} = -\varphi_{i\alpha}\varphi_l^{\alpha} + \frac{1}{4} g_{il}\,\varphi_{\alpha\beta}\,\varphi^{\alpha\beta},$$

где R_{il} — тензор кривизны второго ранга.

3. Искомая система уравнений, переопределяющая поле, во всяком случае должна допускать статическое центрально-симметричное реше-

ние, описывающее, согласно этим уравнениям, положительный или отрицательный электрон.

Если при выполнении этих трех условий удается в достаточной степени переопределить единое поле с помощью дифференциальных уравнений, то можно надеяться, что этими уравнениями будут одновременно определяться и механические свойства особых точек (электронов) таким образом, что начальные состояния поля и особых точек также будут подчиняться ограничительным условиям.

Если только вообще возможно решить квантовую проблему с помощью дифференциальных уравнений, то можно надеяться прийти к цели этим путем. Ниже я изложу свои попытки в этом направлении, не утверждая, что установленные мной уравнения действительно имеют физический смысл. Мои усилия достигнут цели уже в том случае, если заинтересуют математиков и убедят их, что предлагаемый здесь путь является преодолимым и его обязательно нужно пройти до конца. Как всегда в общей теории относительности, и в этом случае из уравнений трудно получить такие выводы, которые можно было бы сопоставлять с достоверными результатами опыта, в частности, относящимися к квантовой теории.

§ 2. Вывод переопределенной системы уравнений

Будем исходить из переопределенной системы уравнений

$$R_{ik,\,lm} = \Psi_{ik,\,lm}. \qquad (1)$$

В этой системе

$$R_{ik,\,lm} = g_{ij} R^j_{k,\,lm} = g_{ij}\left(\frac{\partial \Gamma^j_{kl}}{\partial x_m} + \frac{\partial \Gamma^j_{km}}{\partial x_l} - \Gamma^j_{\sigma l}\Gamma^\sigma_{km} + \Gamma^j_{\sigma m}\Gamma^\sigma_{kl}\right)$$

означает риманов тензор кривизны (как обычно, с обратным знаком), $\Psi_{ik,lm}$ — некоторый тензор, однородный и второй степени относительно компонент электрического поля $\varphi_{\mu\nu}\left(\equiv \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x_\nu} - \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x_\mu}\right)$, обладающий такими же свойствами симметрии, как и $R_{ik,lm}$. Этого мы добиваемся, приравнивая $\Psi_{ik,lm}$ линейной комбинации тензоров

$$\Phi'_{ik,\,lm} = \varphi_{ik}\varphi_{lm} + \frac{1}{2}(\varphi_{il}\varphi_{km} - \varphi_{im}\varphi_{kl}), \qquad (2)$$

$$\Phi''_{ik,\,lm} = g_{il}\Phi'_{km} + g_{km}\Phi'_{il} - g_{im}\Phi'_{kl} - g_{kl}\Phi'_{im}, \qquad (3)$$

$$\Phi'''_{ik,\,lm} = (g_{il}g_{km} - g_{im}g_{kl})\,\Phi', \qquad (4)$$

причем в равенствах (3) и (4) введены сокращенные обозначения

$$g^{km}\Phi'_{ik,\,lm} = \Phi'_{il}, \tag{5}$$

$$g_{il}\Phi'_{il} = \Phi'. \tag{6}$$

Таким образом, имеем

$$\Psi_{ik,\,lm} = A'\Phi'_{ik,\,lm} + A''\Phi''_{ik,\,lm} + A'''\Phi'''_{ik,\,lm}. \tag{7}$$

По причинам, которые скоро станут ясными, мы выберем определенные значения постоянных:

$$\left.\begin{aligned} A' &= -2, \\ A'' &= +\frac{2}{3}, \\ A''' &= -\frac{1}{6}. \end{aligned}\right\} \tag{7a}$$

Сделаем следующее замечание о свойствах системы уравнений (1). Умножая ее на g^{il} и суммируя по индексам i, l, мы получаем уравнения

$$R_{km} = -\left(\frac{1}{4}\,g_{km}\varphi_{\alpha\beta}\varphi^{\alpha\beta} - \varphi_{k\alpha}\varphi^{\alpha}_{m}\right). \tag{8}$$

Это — известные уравнения поля общей теории относительности, содержащие также уравнения Максвелла, для случая, когда, кроме гравитационного поля, существует только электромагнитное поле. Система (8), как известно, имеет центрально-симметричное статическое решение [2]:

$$\begin{gathered} ds^2 = f^2\,dt^2 - [h^2\,dr^2 + r^2\,(d\vartheta^2 + \cos^2\vartheta\,d\psi^2)], \\ f^2 = \frac{1}{h^2} = 1 - \frac{2m}{r} + \frac{\varepsilon^2}{2r^2}, \\ \varphi_{4\alpha} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{\pm\varepsilon}{r}\right), \\ \varphi_{23} = \varphi_{31} = \varphi_{12} = 0. \end{gathered} \tag{9}$$

Это решение, имеющее особую точку (или особую мировую линию) и представляющее отрицательный или положительный электрон, в соответствии с содержащимися в нем постоянными m (весомой массой) и ε (электрической массой) мы будем обозначать символом

$$L(m,\,\varepsilon). \tag{10}$$

[2] H. Weyl. Raum, Zeit, Materie, § 32 (5-е издание вышло в 1923 г.— *Ред.*).

Искомая переопределенная система уравнений пóля также должна обладать решением $L\ (m,\ \varepsilon)$.

Сами уравнения (1) еще не могут составлять искомую систему уравнений. В самом деле, согласно этим уравнениям, метрическое поле в отсутствие электрического поля с необходимостью является эвклидовым. Поэтому уже решение Шварцшильда $L\ (m,\ 0)$ не удовлетворяет системе (1). Напротив, в результате вычислений я убедился в том, что электрон «без массы» описывается системой (1), т. е. что $L\ (0,\ \varepsilon)$ удовлетворяет системе (1). По этой причине мне кажется, что искомые уравнения, переопределяющие поле, следует выводить путем обобщения системы (1). Для этого напрашивается следующий путь. Вводя локальную «геодезическую» систему координат, легко показать, что ковариантные производные римманова тензора $R_{ik,\,lm}$ удовлетворяют тождеству (полученному Бианки)

$$0 \equiv R_{ik,\,lm;\,n} + R_{ik,\,mn;\,l} + R_{ik,\,nl;\,m}. \qquad (11)$$

Отсюда следует, что система (1) содержит более общие уравнения:

$$\Psi_{ik,\,lmn} = \Psi_{ik,\,lm;\,n} + \Psi_{ik,\,mn;\,l} + \Psi_{ik,\,nl;\,m} = 0. \qquad (12)$$

По-моему, существует определенная вероятность, что уравнения (12), в сочетании с вытекающими также из системы (1) уравнениями современной общей теории относительности (8), представляют искомую переопределенную систему уравнений для полного поля.

Однако вследствие слишком большой сложности вычислений мне не удалось доказать, что решение $L\ (m,\ \varepsilon)$ удовлетворяет системе уравнений (12). Но это выглядит вполне вероятным, так как решения $L\ (0,\ \varepsilon)$ и $L\ (m,\ 0)$ удовлетворяют системе (12). Именно, $L\ (m,\ 0)$ есть решение системы (12) в отсутствие электрического поля, а $L\ (0,\ \varepsilon)$ — решение системы (1). Умножая систему (12) на $g^{il}g^{km}$ и суммируя по индексам $iklm$, мы получаем уравнения Максвелла.

Итак, существует определенная вероятность того, что система (12) в сочетании с уравнениями (8) приводит к искомой переопределенности полного поля. Возникают следующие вопросы.

Удовлетворяет ли решение $L\ (m,\ \varepsilon)$ системе уравнений (12)?

Определяет ли система уравнений (12) и (8) механические свойства особенностей?

Соответствуют ли следствия из системы уравнений (12) и (8) тому, что мы знаем из квантовой теории?

Два последних вопроса предъявляют большие требования к математику, желающему решить их; необходимо изобретать приближенные методы для решения проблемы движения. Однако то обстоятельство, что здесь, по-видимому, заложена возможность для подлинно научного обоснования

квантовой теории, оправдывает все усилия. В заключение следует еще раз подчеркнуть, что для меня самой главной в этом сообщении является идея о переопределенности; я охотно соглашаюсь, что уравнения (12) выведены не так строго, как можно было бы желать.

Дополнение при корректуре. Ответ на первый из поставленных вопросов уже получен. Д-р Громмер прямым вычислением показал, что решение $L(m, \varepsilon)$ удовлетворяет системе уравнений (12).

Работа написана в период, когда Эйнштейн начал усиленно работать над разными вариантами единой теории поля (т. II, статья 72 и более поздние). Она не находится в прямой связи с каким-либо конкретным вариантом единой теории поля и лишь характеризует отношение автора к появлявшимся в то время новым квантовым идеям.

1924

57

ОТВЕТ НА ЗАМЕЧАНИЕ В. АНДЕРСОНА *

В том, что электронный газ должен быть оптически эквивалентным веществу с отрицательным показателем преломления, при современном состоянии наших знаний сомневаться не приходится, так же, как и в том, что электронный газ эквивалентен веществу с исчезающе малой собственной частотой. Из уравнения движения

$$\varepsilon X = \mu \frac{d^2x}{dt^2}$$

электрона с электрическим зарядом ε и массой μ для синусоидального колебательного процесса с частотой ν получается уравнение

$$\varepsilon X = -(2\pi\nu)^2 \mu x.$$

Учитывая, что εx есть «момент» колеблющегося электрона, мы получаем для поляризации $p = n\varepsilon x$ электронного газа, содержащего n электронов в единице объема, значение

$$p = -\frac{\varepsilon^2 n}{\mu (2\pi\nu)^2} X.$$

Отсюда следует, что кажущаяся диэлектрическая проницаемость равна

$$D = 1 + \frac{4\pi p}{X} = 1 - \frac{\varepsilon^2 n}{\pi\mu\nu^2}.$$

В этом случае $\sqrt{D}$ есть показатель преломления, во всяком случае меньший 1. При таком положении вещей нет необходимости рассматривать количественные соотношения.

Следует еще заметить, что сравнение электронного газа с металлом незаконно, так как в случае свободных электронов отсутствует фундаментальная для теории металлов «сила трения»; поведение электронов обусловлено только их инерцией и воздействием электрического поля.

Берлин, 15 апреля 1924 г.

Продолжая дискуссию (ср. ст. 53), Андерсон (Astron. Nachr. 1923, **220**, 206) выразил сомнение в правильности формулы для показателя преломления электронного газа, что и повлекло за собой ответ Эйнштейна.

....

* *Antwort auf eine Bemerkung von W. Anderson.* Astron. Nachr., 1924, **221**, 329—330.

ЭКСПЕРИМЕНТ КОМПТОНА*

Существует ли наука ради самой науки?

Существует ли наука ради самой науки? На этот вопрос с одинаковой решительностью можно ответить и «да» и «нет», смотря по тому, как его понимать. Ученые должны служить науке ради самой науки, не задумываясь о ее практических результатах. Иначе, потеряв из виду фундаментальные закономерности, наука захирела бы. Она не выполняла бы также и своей великой просветительной миссии, заключающейся в том, чтобы пробуждать и поддерживать в массах стремление к познанию причинных связей. Но эта великая миссия — быть хранительницей одного из самых ценных идеалов человечества — показывает также, до какой степени наука может существовать ради самой науки. Сообщество ученых можно уподобить органу тела всего человечества, который питается его кровью и выделяет жизненно важный гормон, необходимый всем частям этого тела, чтобы оно не погибло. Это вовсе не значит, что каждый человек должен до пресыщения пичкать себя ученостью и разными научными фактами, как это часто бывает в школах. Не поможет в решении научных вопросов и широкая гласность. Но каждому мыслящему человеку надо предоставить возможность познакомиться с большими научными проблемами его времени, даже если его положение в обществе не позволяет ему посвятить значительную долю своего времени и сил размышлениям над теоретическими проблемами. Только выполняя и эту важную задачу, наука приобретает, с точки зрения общества, права на существование.

С этой точки зрения я и хочу рассказать далее о важном эксперименте, касающемся света, или *электромагнитного излучения*, и выполненном примерно год назад американским физиком Комптоном. Чтобы понять полно-

....

* *Das Komptonsche Experiment. Ist die Wissenschaft um ihrer selbst wissen da* Berliner Tageblatt, No. 159, 20, April, 1924.

стью значение эксперимента, мы должны представить себе то чрезвычайно странное положение, в котором находится теперь учение об излучении.

До первой половины XIX века в оптике имели дело главным образом с отражением и преломлением света (с зеркалами и системами линз). До этого времени придерживались в основном ньютоновской корпускулярной, или эмиссионной, теории света. Согласно этой теории, свет состоит из корпускул, движущихся в однородной среде равномерно и прямолинейно, но на граничных поверхностях в общем случае резко изменяющих направление движения. На этом основном представлении была построена действительно совершенная теория, охватывавшая почти все известные к тому времени явления, в частности и явления, происходящие в телескопе и микроскопе.

Когда же около ста лет назад ближе познакомились с явлениями интерференции и дифракции света (и с поляризацией света), основную гипотезу Ньютона о природе света пришлось заменить в корне отличающейся от нее гипотезой о *волновой* природе света, которая была предложена Гюйгенсом уже за полтора столетия до этого. Согласно этой гипотезе, свет представляет собой упругие волны, распространяющиеся в пространстве (или в эфире) во все стороны наподобие того, как расходятся волны на поверхности воды (в двух измерениях) из точки, в которой эта поверхность приводится в колебание. Только эта теория смогла объяснить, почему луч света, пройдя через очень малое отверстие, распространяется по всем направлениям. Только эта теория сумела объяснить, каким образом в частях пространства, куда может дойти свет, из-за явлений интерференции или дифракции возникают темные места, или каким образом несколько пучков света, соединяясь, могут локально взаимно погашаться. Волновая теория объяснила сложнейшие явления дифракции и интерференции прямо-таки с астрономической точностью, и убеждение в ее правильности скоро стало непоколебимым, как скала.

Волновая теория подверглась модификации, но вместе с тем получила еще более твердое обоснование благодаря исследованиям Фарадея и Максвелла, лишившим волновое поле света механического характера. Максвелловская теория электричества и магнетизма включила в себя и волновую теорию света, ничего не меняя в ее формальном содержании. Эта теория устанавливает количественные связи между оптическими и электрическими свойствами пустого пространства, а также весомых тел, и сокращает число независимых гипотез, на которых основывается волновая оптика. Тем самым физика к концу века, казалось, навсегда получила фундамент, на котором можно было бы строить все ее разделы, включая механику.

Но случилось иначе. Из работ Планка о законе излучения, испускаемого нагретыми телами, вытекало, что теория не в состоянии объяснить этот закон. Не удавалось также объяснить опытные факты о том, что воздействие света качественно зависит не от его интенсивности, а только от цве-

та. Это выглядело как парадокс и никак не увязывалось с основной идеей волновой теории. Представим себе, что где-нибудь в открытом море рождаются гигантские волны, распространяющиеся во все стороны от центра своего зарождения. Естественно, что гребни возникающих при этом волн будут тем ниже, чем дальше они уйдут от центра своего зарождения. Представим себе теперь, что около той части моря, в которой возникают такие волны, до их возникновения находились корабли одинаковой величины. Что будет происходить, когда к ним будут подходить волны? Корабли вблизи от источника волн будут опрокинуты или разрушены; с кораблями же, достаточно удаленными от источника волн, ничего страшного не произойдет; они лишь испытают безвредную качку. Следовало думать, что и молекулы под действием излучения будут вести себя подобно кораблям, застигнутым морскими волнами. Будут молекулы подвергаться химическим изменениям или нет, должно было бы зависеть не только от длины волны, но и от интенсивности действующего света; но этого-то опыт и не подтверждает.

Ввиду такой несостоятельности общей теории была выдвинута *гипотеза световых квантов*. Сохраняя глубокое уважение к волновой теории, завоевывала почву рабочая гипотеза, согласно которой излучение имеет такие энергетические свойства, как если бы оно состояло из корпускул, энергия которых зависит от частоты (цвета) излучения, причем эта энергия пропорциональна частоте. Корпускулярная теория света Ньютона снова ожила, хотя в области геометрических свойств света она оказалась полностью несостоятельной.

Итак, теперь мы имеем две теории света, обе необходимые и — как приходится признать сегодня — существующие без всякой логической взаимосвязи, несмотря на двадцать лет колоссальных усилий физиков-теоретиков. Квантовая теория света сделала возможной теорию атома Бора и объяснила так много фактов, что она должна содержать значительную долю истины. В этом положении чрезвычайную важность приобретает вопрос о том, в какой степени частицам света, или квантам, следует приписывать свойства снарядов.

Попадая в препятствие, снаряд не только передает ему энергию, но и сообщает импульс в направлении своего движения. Происходит ли то же самое с квантами света? На этот вопрос уже давно отвечали «да» из теоретических соображений, и опыт Комптона доказал правильность этого ответа. Чтобы понять этот эксперимент, надо ближе познакомиться с механизмом процесса, известного как «рассеяние»; этим процессом объясняется, например, голубой цвет неба.

Когда электромагнитная волна встречает связанную с атомом заряженную элементарную частицу (электрон), то переменное электрическое поле волны сообщает атому колебательное движение. В результате этого

атом, со своей стороны, испускает (подобно антенне беспроволочного телеграфа) во все стороны волны той же частоты, причем энергия этих волн черпается из первоначальной волны. Это приводит к тому, что свет, проходя через среду с такими частицами, рассеивается (по крайней мере частично) во все стороны, и притом тем сильнее, чем короче длина волны первичного света. Так интерпретирует рассеяние волновая теория.

По-иному интерпретирует этот процесс квантовая теория. Согласно этой теории, квант света сталкивается с электроном, изменяя свое направление и вместе с тем сообщая электрону скорость. Значит, кинетическая энергия, передаваемая при этом столкновении электрону, должна отниматься у сталкивающегося кванта, так что рассеянный квант будет иметь меньшую энергию, а значит — на языке волновой теории — и меньшую частоту, чем падающее излучение. Более строгое рассуждение показывает, что изменение частоты рассеянного кванта можно вычислить точно. Относительное изменение частоты для видимого света крайне мало, но для жесткого рентгеновского излучения, представляющего собой не что иное, как очень коротковолновый свет, оно вполне заметно.

Комптон нашел, что рентгеновский свет, рассеянный соответствующими веществами, действительно испытывает изменение частоты, требуемое квантовой (но не волновой) теорией. Это можно объяснить следующим образом. Согласно теории Резерфорда — Бора, каждый атом обладает некоторым числом электронов, связанных с ним настолько слабо, что при соударении с квантом рентгеновских лучей они ведут себя как свободные. Следовательно, для этого рассеянного света справедливо приведенное выше рассуждение. Положительный результат опыта Комптона показывает, что излучение ведет себя так, как если бы оно состояло из дискретных корпускул, не только в смысле передачи энергии, но и в смысле передачи количества движения.

59

К ТЕОРИИ РАДИОМЕТРИЧЕСКИХ СИЛ *

На основе схематических предположений о механизме молекулярного движения в газах приближенно вычисляются силы, действующие в потоке тепла на тела, размеры которых малы по сравнению с длиной свободного пробега λ, а также на краевые зоны тел, больших по сравнению с λ.

Теория сил и разностей давлений в газах, обусловленных разностями температур, удовлетворительно объяснена Кнудсеном для случая, когда длина свободного пробега велика по сравнению с характерными размерами сосудов. Напротив, для случая, когда длина свободного пробега по порядку величины такая же или меньше, чем эти размеры, полной ясности в вопросе о причине термических сил не существует. Ниже я проведу в основном качественное рассмотрение господствующих здесь закономерностей, учитывая количественные соотношения только по порядку величины. Хотя это рассмотрение и является довольно элементарным, оно помогло мне устранить неясности, и я буду надеяться, что это краткое изложение принесет пользу и читателям.

§ 1. *Тела, малые по сравнению с длиной свободного пробега, в потоке тепла.* Представим себе сначала в бесконечном пространстве газ, в котором в положительном направлении оси X имеется стационарный однородный поток тепла. Молекулярное движение мы будем рассматривать упрощенно, приписывая всем молекулам одну и ту же скорость u с точностью до малых разностей, необходимых для упрощенного учета потока тепла. Кроме того, вычисления будем производить так, как будто молекулы движутся только вдоль осей координат. Длину свободного пробега λ будем считать постоянной. Все эти упрощения могут внести в наши формулы только несущественные ошибки в численных коэффициентах, качественно не нарушая существенных взаимосвязей.

....

* *Zur Theorie der Radiometerkräfte.* Zs. Phys., 1924, 27, 1—6.

Рассмотрим прежде всего движение молекул через перпендикулярный оси X, малый по сравнению с длиной свободного пробега λ элемент поверхности величиною σ. Поток вещества должен отсутствовать. *Поэтому в обоих направлениях за секунду через σ проходят в точности одинаковые числа молекул, а именно:*

$$\frac{1}{6} n\sigma u \tag{1}$$

молекул, где n означает число молекул в единице объема. Чтобы учесть наличие потока тепла, мы должны предположить, что скорость молекул u_+ в положительном направлении оси X несколько больше u, а противоположно направленная скорость u_- — соответственно несколько меньше u. Поток тепла σf через элемент поверхности будет

$$\sigma f = \frac{1}{6} n\sigma u \left(\frac{m}{2} u_+^2 - \frac{m}{2} u_-^2\right). \tag{2}$$

Учитывая соотношение

$$\frac{1}{2} mu^2 = \frac{3}{2} \varkappa T,$$

а также то обстоятельство, что молекулярные скорости u_+ и u_- определяются температурами в местах последнего столкновения (λ — длина свободного пробега), вместо (2) получаем

$$f = -\frac{n}{2} \varkappa \lambda u \frac{\partial T}{\partial x}. \tag{2a}$$

Рассмотрим теперь вместо элемента поверхности малую пластинку с поверхностью σ. Молекулы, падающие на нее в направлении оси X, создают избыточный импульс K в положительном направлении оси X:

$$K = \frac{1}{6} n\sigma u (mu_+ - mu_-). \tag{3}$$

Пренебрегая тем, что молекулы, покидающие тело после столкновения с ним, передают ему дополнительный импульс, составляющий известную часть только что вычисленного импульса, мы можем приравнять K силе, действующей на тело. Из равенств (2) и (3) с учетом того, что u_+ и u_- мало отличаются от u, получаем

$$K = \frac{\sigma f}{u} = -\frac{1}{2} p \frac{\lambda}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \sigma, \tag{3a}$$

где p — давление газа. В этой формуле, как и в (2), f означает, разумеется, только ту часть потока тепла, которая обусловлена *поступательным* движением молекулы

Если частица свободна, эта сила K будет сообщать ей движение вдоль оси X в положительном направлении. Чтобы определить скорость v этого движения, мы должны вычислить силу трения K', действующую на частицу со стороны газа, когда частица движется в нем со скоростью v. Эта сила трения возникает главным образом потому, что тело в среднем сообщает каждой сталкивающейся с ним молекуле импульс mv. Выполняя соответствующие элементарные вычисления, получаем

$$K' = -\frac{4}{3} n\sigma u m v. \tag{4}$$

Приравнивая K и $-K'$, находим

$$v = \frac{1}{4}\frac{f}{RTn} = -\frac{1}{8}\, u \frac{\lambda}{T}\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{4}\frac{f}{p}. \tag{5}$$

Эти скорости, не зависящие от размеров частиц, пока длина свободного пробега намного больше этих размеров, могут быть довольно заметными. При $\lambda = 0{,}1$ *см* и $\partial T/\partial x = 30$, $T = 300°$ в водороде (H_2) получаем v около 1 *м/сек*, а при обычном давлении и прочих равных условиях — около 0,1 *мм/сек*.

Эти силы играют решающую роль, например, при осаждении инея, а также в электрических аппаратах для очистки воздуха от дыма.

§ 2. *Малое отверстие в тонкой стенке, перпендикулярной потоку тепла*. Перейдем теперь к явлению, обратному только что рассмотренному. Рассуждения § 1 основывались главным образом на том, что внутри покоящегося газа на элемент поверхности с обеих сторон попадают равные числа молекул. Другими словами, внутри теплопроводящего газа выполняется условие равенства потоков молекул. Вычисленная сила, действующая на одну пылинку, определялась тем, что равные числа молекул, падающих на переднюю и заднюю стороны пылинки, передавали ей неодинаковый импульс.

Теперь этому «равенству потоков» внутри газа противостоит «равенство давлений» на стенки, ограничивающие объем газа. Действительно, хорошо известно и легко доказывается, что даже при неравномерном распределении температур в газе на единицу поверхности должны действовать одинаковые силы давления, если рассматриваемые части стенок достаточно велики по сравнению со средней длиной свободного пробега, имеют достаточно равномерно распределенную температуру и разделены друг от друга газовым промежутком, во всех своих измерениях достаточно большим по сравнению с длиной свободного пробега. Тогда будут применимы понятия и законы гидростатики сплошных сред.

Пусть в рассматриваемом газе находится плоская пластинка, ориентированная перпендикулярно потоку тепла и, следовательно, параллельная

плоскости YZ. Предположим, что она велика по сравнению с длиной свободного пробега и что расстояния от ее края до стенок также велики по сравнению с λ. Тогда, несмотря на наличие потока тепла, давление будет всюду постоянным.

Допустим, что каждая молекула, попадающая на пластинку со стороны отрицательных x, имеет скорость u_n и затем покидает пластинку в сторону отрицательных x со скоростью u. Пусть в единицу времени на единичной поверхности происходит ν_n таких столкновений. Пусть u_p, u и ν_p означают соответствующие величины для другой стороны пластинки. При этом предполагается, что молекулы покидают после столкновения обе стороны пластинки с одинаковыми скоростями. Тогда условием равенства давлений будет

$$\frac{p}{m} = \nu_n(u + u_n) = \nu_p(u + u_p). \tag{6}$$

Далее, поток тепла на обеих сторонах пластинки должен быть одинаковым, что выражается равенством:

$$\frac{2f}{m} = \nu_n(u_n^2 - u^2) = \nu_p(u^2 - u_p^2). \tag{7}$$

В результате деления второго из этих двух соотношений на первое получаем

$$\frac{2f}{p} = u_n - u = u - u_p. \tag{8}$$

Подставляя это в (6) и заменяя $(\nu_p + \nu_n)/2$ на ν, а ν на $nu/6$, получаем

$$\nu_p - \nu_n = \frac{1}{6}\frac{nf}{p}. \tag{9}$$

Если в пластинке имеется отверстие площадью σ, малое по сравнению с длиной свободного пробега, то, очевидно, в направлении убывающих x в единицу времени должно проходить на $(\nu_p - \nu_n)$ молекул *больше*, чем в обратном направлении, и, значит, существует пронизывающий отверстие (обратный) поток молекул, интенсивность которого равна $\nu_p - \nu_n$, а эффективная скорость определяется соотношением

$$\nu_p - \nu_n = -nv. \tag{10}$$

Из соотношений (9) и (10) следует

$$v = -\frac{1}{6}\frac{f}{p}. \tag{10a}$$

Это равенство соответствует равенству (5).

§ 3. *Причина известных радиометрических сил в более плотных газах.* Полученные результаты относятся главным образом к области законов газа Кнудсена, в котором эффективные размеры тел малы по сравнению с длиной свободного пробега. Однако они дают также ключ к пониманию известных радиометрических явлений в более плотных газах.

Предположим, что внутри газа перпендикулярно потоку тепла располагается пластинка, размеры которой велики по сравнению с длиной свободного пробега λ. Расстояния от стенок сосуда до любого края пластинки пусть также будут большими по сравнению с λ. Тогда на достаточно большом удалении от края пластинки на самой пластинке будет соблюдаться равенство давлений, а на достаточном расстоянии вне пластинки будут выполняться изученные в § 1 условия, когда малое по сравнению с λ тело испытывает силу давления $\frac{\sigma f}{u}$.

На краях пластинки будет происходить постепенный переход между этими двумя состояниями газа, причем ширина переходной области по порядку величины равна λ. Таким образом, на единицу длины края пластинки будет действовать сила, по порядку величины равная

$$K = \frac{f\lambda}{u} = -\frac{1}{2}\, p\, \frac{\lambda^2}{T} \frac{\partial T}{\partial x}, \tag{11}$$

пока размеры пластинки велики по сравнению с длиной свободного пробега.

Случай пластинки, нагреваемой с одной стороны, рассматривается аналогично, так как и здесь должна существовать краевая зона шириной λ, в которой равенство давлений на обе стороны пластинки не соблюдается. В этом случае, впрочем, мало пригодном для количественной проверки, я нашел для силы, действующей на единицу длины края, выражение

$$K = -p\lambda \frac{\Delta T}{T}, \tag{11a}$$

которое, разумеется, также справедливо только по порядку величины.

Другая причина радиометрических сил заключается в скорости скольжения, сообщаемой газу стенкой в присутствии тангенциального градиента температуры. Это явление, теоретически открытое еще Максвеллом и независимо обнаруженное Кнудсеном, в настоящее время рассматривается Геттнером и Черны.

Поступила 21 июля 1924 г.

60

ПРИМЕЧАНИЕ К СТАТЬЕ С. Н. БОЗЕ „ЗАКОН ПЛАНКА И ГИПОТЕЗА СВЕТОВЫХ КВАНТОВ“ *

Вывод формулы Планка, предложенный Бозе, является, по моему мнению, большим достижением. Использованный им метод дает также квантовую теорию идеального газа, которую я изложу в другом месте [1].

Эйнштейн с большим интересом встретил статью «Закон Планка и гипотеза световых квантов», присланную ему С. Н. Бозе из университета в Дакке (Восточный Пакистан). Он перевел ее на немецкий язык и направил 2 июля 1924 года в редакцию Zeitschrift für Physik, где она и была опубликована (Zs. Phys., 1924, **26**, 178—181).

Работа Бозе настолько близко примыкает к статьям Эйнштейна, что почти органически в них включается. Поэтому в виде исключения она приводится здесь целиком.

* *Anmerkung zu S. N. Bose Abhandlung «Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese»*. Zs. Physik, 1924, **26**, 181.

[1] Ср. статьи 62—64.— *Прим. ред.*

Daraus folgt zunächst

$$p_r^s = B^s e^{-\frac{r h \nu^s}{\beta}}.$$

Da aber

$$A^s = \sum_r B^s e^{-\frac{r h \nu^s}{\beta}} = B^s \left(1 - e^{-\frac{h \nu^s}{\beta}}\right)^{-1},$$

so ist

$$B_s = A^s \left(1 - e^{-\frac{h \nu^s}{\beta}}\right).$$

Ferner hat man

$$N^s = \sum_r r p_r^s = \sum_r r A^s \left(1 - e^{-\frac{h \nu^s}{\beta}}\right) e^{-\frac{r h \nu^s}{\beta}}$$

$$= \frac{A^s e^{-\frac{h \nu^s}{\beta}}}{1 - e^{-\frac{h \nu^s}{\beta}}}.$$

Mit Rücksicht auf den oben gefundenen *Wert* von A^s ist also

$$E = \sum_s \frac{8 \pi h \nu^{s^3} d\nu^s}{c^3} V \frac{e^{-\frac{h \nu^s}{\beta}}}{1 - e^{-\frac{h \nu^s}{\beta}}}.$$

Mit Benutzung der bisherigen Resultate findet man ferner

$$S = k\left[\frac{E}{\beta} - \sum_s A^s \lg\left(1 - e^{\frac{h \nu^s}{\beta}}\right)\right],$$

woraus mit Rücksicht darauf, daß $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$, folgt, daß $\beta = kT$. Setzt man dies in obige Gleichung für E ein, so erhält man

$$E = \sum_s \frac{8 \pi h \nu^{s^3}}{c^3} V \frac{1}{e^{\frac{h \nu^s}{kT}} - 1} d\nu^s,$$

welche Gleichung Plancks Formel äquivalent ist.

(Übersetzt von A. Einstein.)

Anmerkung des Übersetzers. Boses Ableitung der Planckschen Formel bedeutet nach meiner Meinung einen wichtigen Fortschritt. Die hier benutzte Methode liefert auch die Quantentheorie des idealen Gases, wie ich an anderer Stelle ausführen will.

Последняя страница работы С. Н. Бозе «Закон Планка и гипотеза световых квантов» с примечанием Эйнштейна

ПРИЛОЖЕНИЕ

Закон Планка и гипотеза световых квантов

С. Н. Бозе

Формула Планка для распределения энергии в излучении черного тела служит исходным пунктом для квантовой теории, которая за 20 лет своего развития принесла богатые плоды во всех областях физики. Со времени первой публикации этого закона в 1901 году не раз предлагались разные способы его вывода. Теперь признано, что фундаментальные предпосылки квантовой теории несовместимы с законами классической электродинамики. Во всех прежних выводах использовалось соотношение

$$\rho_\nu \, d\nu = \frac{8\pi\nu^2 \, d\nu}{c^3} E,$$

т. е. соотношение между плотностью излучения и средней энергией осциллятора, и делалось предположение о числе степеней свободы эфира, входящем в это уравнение (первый множитель в правой части). Но этот множитель можно было получить только из классической теории. В этом и заключается неудовлетворительный пункт во всех выводах, и неудивительно, что предпринимаются все новые попытки найти вывод, свободный от этого логического недостатка.

Удивительно изящный вывод был предложен Эйнштейном. Осознав логический недостаток всех предыдущих выводов, Эйнштейн попытался вывести формулу независимо от классической теории. Исходя из очень простых предположений относительно обмена энергией между молекулами и полем излучения, он нашел соотношение

$$\rho_\nu = \frac{\alpha_{mn}}{e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - 1}.$$

Однако чтобы привести эту формулу в согласие с формулой Планка, ему пришлось воспользоваться законом смещения Вина и принципом соответствия Бора. Закон Вина основывается на классической теории, а принцип соответствия предполагает, что квантовая теория в определенных предельных случаях должна переходить в классическую.

Во всех случаях, на мой взгляд, выводы представляются недостаточно оправданными логически. Напротив, гипотеза световых квантов в сочетании со статистической механикой (в том виде, в каком она была приспособлена Планком для нужд квантовой теории) является, по-моему, достаточной для вывода закона независимо от классической теории. Ниже я кратко изложу метод вывода.

Предположим, что излучение заключено в объеме V, а полная энергия излучения равна E. Пусть имеются кванты разных сортов, числа которых равны N_s, а энергии $h\nu_s$ (s изменяется от 0 до ∞). Тогда полная энергия будет

$$E = \sum_s N_s h\nu_s = V \int \rho_\nu \, d\nu. \tag{1}$$

Решение проблемы сводится тогда к нахождению чисел N_s, определяющих ρ_ν. Если мы сумеем указать вероятность для каждого распределения, характеризуемого произвольным числом N_s, то решение будет определено условием, что эта вероятность должна быть максимальной при сохранении дополнительного условия (1). Найдем теперь эту вероятность.

Квант обладает импульсом $(h\nu_s/c)$, направление которого совпадает с направлением распространения кванта. Мгновенное состояние кванта характеризуется его координатами x, y, z и сопряженными импульсами $p_x p_y p_z$; эти шесть величин можно рассматривать как координаты точки в 6-мерном пространстве, причем мы имеем соотношение

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{h^2\nu^2}{c^2},$$

вследствие которого названная точка вынуждена оставаться на цилиндрической поверхности, определяемой частотой кванта. В этом смысле интервалу частот $d\nu_s$ принадлежит фазовый объем

$$\int dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z = V\cdot 4\pi\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2\frac{h d\nu}{c} = 4\pi\frac{h^3\nu^2}{c^3}Vd\nu.$$

Если мы разделим весь фазовый объем на ячейки размером h^3, то интервалу частот $d\nu$, следовательно, будет принадлежать $4\pi V\frac{\nu^2}{c^3}d\nu$ ячеек. О способе этого разбиения ничего определенного сказать нельзя. Однако полное число ячеек можно рассматривать как число возможных расположений кванта в данном объеме Чтобы учесть поляризацию, необходимо, вероятно, умножить это число на 2, так что для числа ячеек, принадлежащих интервалу $d\nu$, мы получаем

$$8\pi V\frac{\nu^2 d\nu}{c^3}.$$

Теперь уже просто вычислить термодинамическую вероятность состояния (определенного макроскопически). Пусть N^s означает число квантов в интервале частот $d\nu^s$. Каким числом способов можно распределить эти кванты по ячейкам, соответствующим интервалу частот $d\nu^s$? Пусть p_0^s означает число пустых ячеек, p_1^s — число ячеек, содержащих один квант, p_2^s — число ячеек, содержащих два кванта и т. д. Тогда число возможных распределений будет

$$\frac{A^s!}{p_0^s!\,p_1^s!\cdots},$$

где

$$A^s = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu^s,$$

а число квантов в интервале $d\nu^s$ есть

$$N^s = 0\cdot p_0^s + 1\cdot p_1^s + 2p_2^s\cdots$$

Вероятность состояния, определяемого всеми p_r^s, очевидно, есть

$$\prod_s \frac{A^s!}{p_0^s\cdot p_1^s!\cdots}.$$

Учитывая, что числа p_r^s можно считать большими, мы имеем

$$\ln W = \sum_s A^s \ln A^s - \sum_s\sum_r p_r^s \ln p_r^s,$$

причем

$$A^s = \sum_r p_r^s.$$

Это выражение должно иметь максимум при дополнительных условиях

$$E = \sum_s N^s h\nu^s; \qquad N^s = \sum_r r p_r^s.$$

Выполняя варьирование, находим условия

$$\sum_s \sum_r \delta p_r^s (1 + \ln p_r^s) = 0, \qquad \sum_s \delta N^s h\nu^s = 0,$$

$$\sum_r \delta p_r^s = 0, \qquad \delta N^s = \sum_r r \delta p_r^s.$$

Отсюда следует

$$\sum_s \sum_r \delta p_r^s (1 + \ln p_r^s + \lambda^s) + \frac{1}{\beta} \sum_s h\nu^s \sum_r r \delta p_r^s = 0.$$

Отсюда сначала получаем

$$p_r^s = B^s e^{-\frac{rh\nu^s}{\beta}}.$$

Но так как

$$A^s = \sum_r B^s e^{-\frac{rh\nu^s}{\beta}} = B^s \left(1 - e^{-\frac{h\nu^s}{\beta}}\right)^{-1},$$

то

$$B^s = A^s \left(1 - e^{-\frac{h\nu^s}{\beta}}\right).$$

Далее имеем

$$N^s = \sum_r r p_r^s = \sum_r r A^s \left(1 - e^{-\frac{h\nu^s}{\beta}}\right) e^{-\frac{rh\nu^s}{\beta}} = \frac{A^s e^{-\frac{h\nu^s}{\beta}}}{1 - e^{-\frac{h\nu^s}{\beta}}}.$$

Учитывая найденное выше значение A^s, получаем

$$E = \sum_s \frac{8\pi h (\nu^s)^3 d\nu^s}{c^3} V \frac{e^{-\frac{h\nu^s}{\beta}}}{1 - e^{-\frac{h\nu^s}{\beta}}}.$$

Используя предыдущие результаты, находим далее

$$S = k \left[\frac{E}{\beta} - \sum_s A^s \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu^s}{\beta}}\right)\right],$$

откуда с учетом того, что $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$, вытекает, что $\beta = kT$. Подставляя это значение β в выражение для E, получаем соотношение

$$E = \sum_s \frac{8\pi h (\nu^s)^3}{c^3} V \frac{1}{e^{\frac{h\nu^s}{kT}} - 1} d\nu^s,$$

эквивалентное формуле Планка.

Следующая статья Бозе «Тепловое равновесие в поле излучения в присутствии вещества» (Zs. Phys., 1924, 27, 384—392), в которой он попытался определить абсолютное значение вероятностей поглощения излучения, вызвала возражения Эйнштейна (см. статью 61). В этих возражениях существенную роль играет принцип соответствия с классической теорией, который Эйнштейн очень часто использует.

61

ЗАМЕЧАНИЕ К СТАТЬЕ С. Н. БОЗЕ „ТЕПЛОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ПОЛЕ ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ВЕЩЕСТВА“ *

Я считаю гипотезу Бозе о вероятности элементарных процессов излучения неправильной по следующим причинам.

Для статистического равновесия между одним боровским стационарным состоянием и другим, согласно Бозе, существует соотношение

$$\frac{n_r}{g_r}\frac{N_\nu}{A_\nu+N_\nu}=\frac{n_s}{g_s}.$$

Отсюда следует, что вероятности переходов $r \to s$ и $s \to r$ должны быть пропорциональными соответственно левой или правой части этого соотношения. Следовательно, вероятности перехода для *одной* молекулы должны относиться как $\frac{N_\nu}{A_\nu+N_\nu}:1$ (если, ради простоты, мы приравняем единице статистические веса обоих состояний). Большего получить из условия термодинамического равновесия нельзя. Согласно предложенной мной гипотезе, эти вероятности должны быть пропорциональными N_ν (т. е. плотности излучения) и $A_\nu+N_\nu$, согласно гипотезе Бозе,— пропорциональными $\frac{N_\nu}{A_\nu+N_\nu}$ и 1.

Согласно последней гипотезе, внешнее излучение хотя и может вызвать переход из состояния Z_r с меньшей энергией в состояние Z_s с большей энергией, но оно не вынуждает обратный переход из Z_s в Z_r. Однако это противоречит общепризнанному принципу, что классическая теория должна быть предельным случаем квантовой теории. В соответствии же с последней поле излучения может передавать резонатору как положительную, так

* *Bemerkung zu S. N. Boses Abhandlung «Wärmgleichgewicht im Strahlungsfeld bei Anwesenheit von Materie»*. Zs. Phys., 1924, 27, 392—393.

и отрицательную энергию (в зависимости от фазы), и притом оба эти случая равновероятны. Следовательно, вероятности обоих переходов должны зависеть от плотности излучения, т. е. от N_ν, в противоположность гипотезе Бозе. Вопрос о том, в какой мере квантовая теория в пределе переходит в классическую, подробно рассмотрен Планком в последнем издании его книги по теории излучения.

Кроме того, согласно гипотезе Бозе, холодное тело должно обладать поглощательной способностью, зависящей от плотности излучения (убывающей с плотностью). Тела в холодном состоянии должны поглощать «невиновское» излучение слабее, чем менее интенсивное излучение, подчиняющееся формуле Вина. Если бы это было так, то это уже давно было бы найдено в инфракрасном излучении нагретых тел — источников света.

62

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ОДНОАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА *

Квантовой теории одноатомного идеального газа, свободной от произвольных предположений, до сих пор не существует. Этот пробел заполняется ниже на основе нового метода, предложенного Бозе и примененного им для исключительно интересного вывода формулы излучения Планка [1].

Развиваемый здесь вслед за Бозе путь можно охарактеризовать следующим образом. Фазовое пространство некоторого элементарного объекта (в рассматриваемом случае — одноатомной молекулы), отнесенное к заданному (трехмерному) объему, делится на «ячейки» объемом h^3. Если имеется большое число элементарных образований, то их микроскопическое распределение, рассматриваемое в термодинамике, характеризуется тем, как размещаются по этим ячейкам элементарные образования. «Вероятность» некоторого макроскопически определенного состояния (в смысле Планка) равна числу разных микроскопических состояний, которыми может реализоваться данное макроскопическое состояние. Энтропия макроскопического состояния, а также статистические и термодинамические свойства системы определяются затем по формуле Больцмана.

§ 1. Ячейки

Фазовый объем для некоторой области координат x, y, z и соответствующих импульсов p_x, p_y, p_z одноатомного газа выражается интегралом

$$\Phi = \int dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z. \quad (1)$$

---

* *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases.* Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss. Phys.-math. Kl., 1924, 261—267.

[1] Bose. Zs. Phys., 1924, 26, 178—181. (См. приложение к статье 60.)

Если V есть объем, в котором находятся молекулы, то фазовый объем всех состояний, энергия которых $E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ меньше некоторой определенной величины E, дается формулой

$$\Phi = V \cdot \frac{4}{3}\pi (2mE)^{3/2}. \tag{1a}$$

Таким образом, число ячеек Δs, принадлежащих некоторой элементарной области энергии ΔE, дается формулой

$$\Delta s = 2\pi \frac{V}{h^3}(2m)^{3/2} E^{1/2}\, \Delta E. \tag{2}$$

Для любого сколь угодно малого отношения $\Delta E/E$ всегда можно выбрать такое значение V, что Δs будет очень большим числом.

§ 2. Вероятность состояния и энтропия

Определим теперь макроскопическое состояние газа.

Пусть в объеме V находится n молекул с массой m. Из них Δn молекул пусть обладают значениями энергии между E и $E + \Delta E$. Они распределяются по Δs ячейкам. Из этих Δs ячеек

$p_0 \Delta s$ ячеек будут пустыми,
$p_1 \Delta s$ ячеек будут содержать по одной молекуле,
$p_2 \Delta s$ ячеек — по две молекулы и т. д.

Тогда вероятности p_r, относящиеся к s-й ячейке, будут, очевидно, функциями числа ячеек s и целочисленного индекса r, и потому далее они обозначаются символом p_r^s. Для всех s, очевидно, выполняется условие

$$\sum_r p_r^s = 1. \tag{3}$$

При данном значении p_r^s и фиксированном Δn число возможных распределений Δn молекул в рассматриваемой энергетической области равно

$$\frac{\Delta s!}{\prod\limits_{r=0}^{r=\infty} (p_r^s \Delta s)!},$$

что в соответствии с формулой Стирлинга и соотношением (3) можно заменить на

$$\frac{1}{\prod\limits_r (p_r^s)^{\Delta s p_r^s}}. \tag{4}$$

Это выражение также можно записать в виде произведения по всем r и s:

$$\frac{1}{\prod_{rs} (p_r^s)^{p_r^s}}\,. \tag{4}$$

Если распространить произведение на все значения s от 1 до ∞, то формула (4) дает, очевидно, общее число *комплексий*, или вероятность в смысле Планка, для (макроскопического) состояния газа, определенного величинами p_r^s. Для энтропии S этого состояния формула Больцмана дает

$$S = -\varkappa \sum_{sr} (p_r^s \ln p_r^s). \tag{5}$$

§ 3. Термодинамическое равновесие

В состоянии термодинамического равновесия энтропия S максимальна, причем наряду с уравнением (3) должны выполняться дополнительные условия, а именно, условия, что общее число атомов n и их полная энергия E должны иметь определенные заданные значения. Эти условия выражаются, очевидно, двумя соотношениями[2]

$$n = \sum_{sr} r p_r^s, \tag{6}$$

$$\bar{E} = \sum_{sr} E^s r p_r^s, \tag{7}$$

где E^s означает энергию молекулы, находящейся в s-й ячейке фазового пространства. Из формулы (1а) легко получаются следствия, что

$$E^s = c s^{\frac{2}{3}}, \tag{8}$$

$$c = (2m)^{-1} h^2 \left(\frac{4}{3}\pi V\right)^{-\frac{2}{3}}.$$

Варьируя по переменным p_r^s, мы находим, что при соответствующем выборе постоянных β^s, A и B должны выполняться соотношения

$$p_r^s = \beta^s e^{-\alpha^s r},$$
$$\alpha^s = A + B s^{2/3}. \tag{9}$$

[2] В самом деле, величина $n^s = \sum_r r p_r^s$ и есть среднее число молекул, попадающих в s-ю ячейку.

При этом, в соответствии с условием (3), для β^s получается выражение

$$\beta^s = 1 - e^{\alpha^s}. \tag{10}$$

Отсюда получаем прежде всего формулу для среднего числа молекул в ячейке

$$n^s = \sum_r r p_r^s = \beta^s \sum_r r e^{-\alpha^s r} = -\beta^s \frac{d}{d\alpha^s}\left(\sum e^{-\alpha_r^s}\right) =$$

$$= -\beta^s \frac{d}{d\alpha^s}\left(\frac{1}{1-e^{-\alpha^s}}\right) = \frac{1}{e^{\alpha^s}-1}. \tag{11}$$

Итак, соотношения (6) и (7) принимают вид

$$n = \sum_s \frac{1}{e^{\alpha^s}-1}, \tag{6a}$$

$$\bar{E} = c\sum_s \frac{s^{2/3}}{e^{\alpha^s}-1}. \tag{7a}$$

Вместе с формулой

$$\alpha^s = A + Bs^{2/3}$$

эти соотношения определяют постоянные A и B. Тем самым закон макроскопического распределения состояний для термодинамического равновесия определяется полностью.

Подставляя результаты этого параграфа в формулу (5), получаем для энтропии в состоянии равновесия следующее выражение

$$S = -\varkappa\left\{\sum_s [\ln(1-e^{-\alpha^s})] - An - \frac{B}{c}\bar{E}\right\}. \tag{12}$$

Перейдем теперь к вычислению температуры системы. Для этого мы применим равенство, определяющее энтропию, к бесконечно малому нагреванию при постоянной плотности; тогда получим

$$d\bar{E} = TdS = -\varkappa T\left\{\sum_s \frac{d\alpha^s}{1-e^{\alpha^s}} - ndA - \frac{\bar{E}}{c}dB - Bd\left(\frac{\bar{E}}{c}\right)\right\},$$

что с учетом соотношений (9), (6) и (7) дает

$$d\bar{E} = \varkappa TBd\left(\frac{\bar{E}}{c}\right) = \varkappa T\frac{B}{c}d\bar{E},$$

или

$$\frac{1}{\varkappa T} = \frac{B}{c}. \tag{13}$$

Тем самым и температура неявно выражена через энергию и остальные заданные величины. Из соотношений (12) и (13) следует также выражение для свободной энергии системы

$$F = \overline{E} - TS = \varkappa T \left\{\sum_s \ln(1 - e^{-\alpha^s}) - An\right\}. \tag{14}$$

Отсюда для давления газа p получается выражение

$$p = -\frac{\partial E}{\partial V} = -\varkappa T\,\frac{\overline{E}}{c}\,\frac{\partial B}{\partial V} = -\overline{E}\,\frac{\partial \ln c}{\partial V} = \frac{2}{3}\,\frac{\overline{E}}{V}. \tag{15}$$

Таким образом, получается замечательный результат: соотношение между кинетической энергией и давлением оказывается точно таким же, как в классической теории, где оно выводится с помощью теоремы вириала.

§ 4. Классическая теория как предельный случай

Пренебрегая единицей по сравнению с e^{α^s}, мы получаем результаты классической теории; ниже мы покажем, при каких условиях это пренебрежение допустимо. Согласно соотношениям (11), (9) и (13), среднее число n^s молекул в ячейке в этом случае дается выражением

$$n^s = e^{-\alpha^s} = e^{-A}\, e^{-\frac{E^s}{\varkappa T}}. \tag{11а}$$

Следовательно, число молекул с энергией в элементарной области dE^s, согласно соотношению (8), дается выражением

$$\frac{3}{2}\, c^{-\frac{3}{2}}\, e^{-A}\, e^{-\frac{E}{\varkappa T}}\, E^{\frac{1}{2}}\, dE, \tag{11б}$$

в согласии с классической теорией. Соответственно, уравнение (6) при тех же пренебрежениях дает

$$e^A = \pi^{\frac{3}{2}}\, h^{-3}\, \frac{V}{n}\, (2m\varkappa T)^{\frac{3}{2}}. \tag{16}$$

Для газообразного водорода при атмосферном давлении эта величина составляет около $6 \cdot 10^4$, т. е. значительно больше единицы. Следовательно, здесь классическая теория еще является очень хорошим приближением. Однако с ростом плотности и уменьшением температуры ошибка заметно увеличивается, и для гелия вблизи критического состояния становится довольно заметной; впрочем, в таком случае уже нельзя говорить об идеальном газе.

Вычислим теперь энтропию для нашего предельного случая из соотношения (12). Заменяя в (12) $\ln(1-e^{-\alpha^s})$ на $-e^{-\alpha^s}$, а эту величину на $-\frac{1}{e^{\alpha^s}-1}$ и учитывая формулу (6а), получаем

$$S = \nu R \ln\left[e^{\frac{5}{2}} \frac{V}{h^3 n} (2\pi m \varkappa T)^{\frac{3}{2}}\right],$$

где ν — число грамм-молекул, R — универсальная газовая постоянная. Этот результат для абсолютной величины энтропии согласуется с известными результатами квантовой статистики.

Согласно изложенной здесь теории, для идеальных газов выполняется теорема Нернста. Правда, к очень низким температурам наши формулы непосредственно неприменимы, так как при их выводе мы предполагали, что при изменении s на величину порядка единицы величины p_r^s изменяются пренебрежимо мало. Однако легко показать, что при абсолютном нуле энтропия должна обратиться в нуль. В самом деле, при абсолютном нуле все молекулы будут находиться в первой ячейке; но для этого состояния существует лишь одно-единственное распределение в смысле нашего подсчета. Отсюда непосредственно следует справедливость нашего утверждения.

§ 5. Отклонение от уравнения состояния газа классической теории

Наши результаты в отношении уравнения состояния содержатся в следующих соотношениях:

$$n = \sum_s \frac{1}{e^{\alpha^s}-1}, \qquad (18)\ [\text{ср. (6а)}]$$

$$\overline{E} = \frac{3}{2} pV = c \sum_s \frac{s^{3/2}}{e^{\alpha^s}-1}, \qquad (19)\ [\text{ср. (7а) и (15)}]$$

$$\alpha^s = A + \frac{cs^{3/2}}{\varkappa T}, \qquad (20)\ [\text{ср. (9) и (13)}]$$

$$c = \frac{E^s}{s^{\frac{2}{3}}} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{4}{3}\pi V\right)^{-\frac{2}{3}}. \qquad (21)\ [\text{ср. (8)}]$$

Преобразуем и обсудим теперь эти результаты. Из рассуждений § 4 вытекает, что величина e^{-A}, которую мы обозначим через λ, меньше единицы.

Она является мерой «вырождения» газа. Теперь мы можем формулы (18) и (19) записать в виде двойных сумм

$$n = \sum_{s\tau} \lambda^{\tau} e^{-\frac{cs^{2/3}\tau}{\varkappa T}}, \tag{18a}$$

$$E = c\sum_{s\tau} s^{\frac{2}{3}} \lambda^{\tau} e^{-\frac{cs^{2/3}\tau}{\varkappa T}}, \tag{19a}$$

причем по τ следует суммировать от 1 до ∞ для всех s.

Сумму по s мы можем вычислить, заменяя суммирование интегрированием от 0 до ∞. Это допустимо вследствие медленного изменения с s показательной функции. Таким образом, мы получаем

$$n = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{\varkappa T}{c}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\tau} \tau^{-\frac{3}{2}} \lambda^{\tau}, \tag{18б}$$

$$\overline{E} = c\,\frac{9\sqrt{\pi}}{8}\left(\frac{\varkappa T}{c}\right)^{\frac{5}{2}} \sum_{\tau} \tau^{-\frac{5}{2}} \lambda^{\tau}. \tag{19б}$$

Соотношение (18б) определяет параметр вырождения λ как функцию V, T и n, а соотношение (19б) — энергию, а вместе с тем и давление газа.

Начнем общее обсуждение этих соотношений с того, что найдем функцию, выражающую сумму в соотношении (19б) через сумму в (18б). Делением второго из этих соотношений на первое вообще получаем

$$\frac{\overline{E}}{n} = \frac{3}{2}\varkappa T\,\frac{\sum_{\tau} \tau^{-\frac{5}{2}} \lambda^{\tau}}{\sum_{\tau} \tau^{-\frac{3}{2}} \lambda^{\tau}}. \tag{22}$$

Таким образом, средняя энергия молекулы газа при заданной температуре (и заданном давлении) всегда меньше классического значения, причем подавляющий множитель тем меньше, чем больше параметр вырождения λ. Этот параметр в соответствии с формулами (18б) и (21) сам является известной функцией $(V/n)^{2/3} mT$.

Если параметр настолько мал, что можно пренебречь величиной λ^2 по сравнению с единицей, то мы получаем

$$\frac{\overline{E}}{n} = \frac{3}{2}\varkappa T\left[1 - 0{,}0318\, h^3\, \frac{n}{V}\,(2\pi m\varkappa T)^{-3/2}\right]. \tag{22a}$$

Теперь рассмотрим еще, каким образом квантовые эффекты влияют на распределение Максвелла. Разлагая выражение (11) в ряд по степеням λ с учетом соотношения (20), получаем

$$n^s = \text{const}\, e^{-\frac{E^s}{\varkappa T}} \left(1 + \lambda e^{-\frac{E^s}{\varkappa T}} + \cdots\right). \tag{23}$$

Выражение в скобках дает квантовые поправки к распределению Максвелла. Отсюда видно, что медленные молекулы по сравнению с быстрыми встречаются чаще, чем в случае распределения Максвелла.

В заключение я хочу обратить внимание на один парадокс, который мне не удалось объяснить. С помощью изложенного здесь метода не представляет труда рассмотреть также случай смеси двух разных газов. В этом случае каждый сорт молекул имеет свои особые «ячейки». Отсюда следует аддитивность энтропий компонент смеси. Таким образом, каждая компонента в смысле энергии молекул, давления и статистического распределения ведет себя так, как будто в объеме смеси находится она одна. Смесь из n_1 молекул одного сорта и n_2 молекул другого, в которой молекулы первого и второго сортов отличаются друг от друга как угодно мало (особенно в отношении масс молекул m_1, m_2), при данной температуре имеет иное давление и иное распределение состояний, чем простой газ с числом молекул $n_1 + n_2$, обладающий практически той же массой молекул и находящийся в том же объеме. Однако это представляется почти невозможным. (Ср. статья 63, § 8.—*Ред.*).

Опубликована 20 сентября 1924 г.

63

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ОДНОАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. ВТОРОЕ СООБЩЕНИЕ*

В статье, опубликованной недавно в этом журнале[1], была изложена теория «вырождения» идеального газа, основанная на методе, предложенном С. Бозе для вывода формулы Планка. Эта теория представляет особый интерес потому, что она основана на гипотезе о далеко идущем формальном сходстве газа и излучения. Согласно этой теории, вырожденный газ отличается от газа статистической механики подобно тому, как излучение по закону Планка — от излучения по закону Вина. Если серьезно отнестись к выводу формулы Планка методом Бозе, то нельзя обойти и эту теорию идеального газа; ведь допуская, что излучение можно рассматривать как газ из квантов, мы обязаны признать, что аналогия между газом из квантов и газом из молекул должна быть полной. Цитированная выше статья будет дополнена ниже рядом новых соображений, на мой взгляд, усиливающих интерес к ее предмету. Для удобства я пишу это сообщение как продолжение цитированной статьи.

§ 6. Насыщенный идеальный газ

В теории идеального газа представляется естественным требование, чтобы объем и температуру некоторой массы газа можно было задавать произвольно. Тогда теория определяет энергию и, соответственно, давление газа. Однако при исследовании уравнения состояния, определяемого фор-

* Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Zweite Abhandlung. Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., Phys.-math. Kl., 1925, 3—14.

[1] A. Einstein. Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., Phys.-math. Kl., 1924, 261 (Статья 62).

мулами (18), (19), (20) и (21), выясняется, что при заданном числе молекул n и заданной температуре T объем газа нельзя сделать как угодно малым. В самом деле, соотношение (18) требует, чтобы для всех s выполнялось условие $\alpha^s \geqslant 0$, означающее, в соответствии с формулой (20), что $A \geqslant 0$. Это значит, что в справедливом для этого случая соотношении (18б) величина $\lambda(=e^{-A})$ должна принимать значения между 0 и 1. Поэтому из формулы (18б) следует, что в таком газе при заданном объеме V число молекул может быть не больше, чем

$$n = \frac{(2\pi m\varkappa T)^{3/2} V}{h^3} \sum_s^\infty \tau^{-\frac{3}{2}}.$$

Но что будет происходить, если при этой температуре увеличивать (например, путем изотермического сжатия) плотность вещества n/V?

Я утверждаю, что в этом случае некоторое число молекул, все возрастающее с общей плотностью, переходит в 1-е квантовое состояние (с нулевой кинетической энергией), тогда как остальные молекулы распределяются соответственно параметру $\lambda = 1$. Следовательно, это утверждение состоит в том, что происходит нечто аналогичное изотермическому сжатию пара в объеме, соответствующем насыщению. Наступает разделение: одна часть «конденсируется», а оставшаяся образует «насыщенный идеальный газ» ($A = 0$, $\lambda = 1$).

То, что обе части действительно находятся в термодинамическом равновесии, мы увидим, убедившись в совпадении функций Планка $\Phi = S - \frac{\bar{E} + pV}{T}$ на грамм-молекулу для «конденсированного» вещества и для насыщенного идеального газа. Для «конденсированного» вещества Φ исчезает потому, что S, E и V по отдельности обращаются в нуль[2]. Для «насыщенного газа», в соответствии с формулами (12) и (13), для $A = 0$ прежде всего имеем

$$S = -\varkappa \sum_s \ln(1 - e^{-\alpha^s}) + \frac{\bar{E}}{T}. \tag{25}$$

Сумму можно заменить на интеграл, который преобразуется путем интегрирования по частям. В результате получаем

$$\sum_s = -\int_0^\infty s \frac{e^{-\frac{cs^{2/3}}{\varkappa T}}}{1 - e^{-\frac{cs^{2/3}}{\varkappa T}}} \frac{2}{3} \frac{cs^{-\frac{1}{3}}}{\varkappa T} ds,$$

[2] «Конденсированная» часть вещества не требует особого объема, поскольку она не дает вклада в давление.

или, в соответствии с равенствами (8), (11) и (15),

$$\sum_s = -\frac{2}{3}\int_0^\infty n_s E^s\,ds = -\frac{2}{3}\frac{\overline{E}}{\varkappa T} = -\frac{pV}{\varkappa T}. \qquad (26)$$

Таким образом, из уравнений (25) и (26) для «насыщенного идеального газа» получается

$$S = \frac{\overline{E} + pV}{T}$$

или — как и требуется для сосуществования насыщенного идеального газа с конденсированным веществом —

$$\Phi = 0. \qquad (27)$$

Итак, мы приходим к следующему результату.

В соответствии с полученным уравнением состояния идеального газа при каждой температуре существует максимальная плотность движущихся молекул. При превышении этой плотности лишние молекулы становятся неподвижными («конденсируются» без участия сил притяжения). Поразительно то, что «насыщенный идеальный газ» представляет как состояние с максимально возможной плотностью подвижных молекул, так и состояние с такой плотностью, при которой газ находится в термодинамическом равновесии с «конденсатом». Таким образом, аналога «пересыщенного пара» для идеального газа не существует.

§ 7. Сравнение развитой теории газа с теориями, основанными на гипотезе о взаимной статистической независимости молекул газа

Эренфест и другие коллеги порицают теорию излучения Бозе и мою теорию идеального газа за то, что в этих теориях кванты и, соответственно, молекулы трактовались не как статистически взаимно независимые объекты, причем на это обстоятельство в наших статьях специально не указывалось. Это совершенно верно. Считая кванты статистически взаимно независимыми в смысле их локализации, мы получаем закон излучения Вина; рассматривая аналогичным образом молекулы газа, мы получаем классическое уравнение состояния идеальных газов, даже если в остальном будем поступать совершенно так же, как Бозе и я. Теперь я сопоставлю оба способа рассмотрения для газов, чтобы отчетливо выявить различие и чтобы удобно было сравнивать наши результаты с результатами теории независимых молекул.

Согласно обеим теориям, число «ячеек» z_ν, принадлежащих бесконечно малой области энергии молекул ΔE (ниже называемой «элементарной областью»), дается формулой

$$z_\nu = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \Delta E.$$

Состояние газа (макроскопическое) определяется тем, что указывается, сколько молекул n_ν находится в каждой такой бесконечно малой области. Надо рассчитать число W возможностей реализации (планковская вероятность) определенного таким образом состояния.

а) По Бозе.

Состояние микроскопически определяется тем, что указывается, сколько молекул находится в каждой ячейке (комплексия). Число комплексий для ν-й бесконечно малой области тогда будет

$$\frac{(n_\nu + z_\nu - 1)!}{n_\nu! \, (z_\nu - 1)!}. \tag{28}$$

Образуя произведение по всем бесконечно малым областям, получаем общее число комплексий одного состояния и отсюда, по теореме Больцмана, энтропию

$$S = \varkappa \sum_\nu \{(n_\nu + z_\nu) \ln (n_\nu + z_\nu) - n_\nu \ln n_\nu - z_\nu \ln z_\nu\}. \tag{29a}$$

Легко видеть, что при этом способе вычисления распределение молекул по ячейкам не считается статистически независимым. Это связано с тем, что случаи, называемые здесь «комплексиями», согласно гипотезе о независимом распределении отдельных молекул по ячейкам, нельзя было бы считать равновероятными. Подсчет этих «комплексий» с разной вероятностью в случае фактической статистической независимости молекул не привел бы к правильному значению энтропии. Таким образом, формула косвенно выражает известную гипотезу о взаимном влиянии молекул пока совершенно загадочной природы, обусловливающем как раз статистическую равновероятность случаев, называемых здесь «комплексиями».

б) По гипотезе о статистической независимости молекул.

Состояние микроскопически определяется тем, что для каждой молекулы указывается, в какой ячейке она находится (комплексия). Сколько комплексий принадлежит одному макроскопически определенному состоянию? Данное число молекул n_ν можно распределить по z_ν ячейкам ν-й элементарной области

$$z_\nu^{n_\nu}$$

различными способами. Если распределение молекул по элементарным

областям осуществляется уже известным образом, то это даст всего

$$\prod_{\nu} (z_\nu^{n_\nu})$$

разных распределений молекул по всем ячейкам. Чтобы получить число комплексий в определенном выше смысле, эту величину необходимо еще умножить на число

$$\frac{n!}{\prod n_\nu !}$$

возможных сопоставлений всех молекул элементарным областям при данном n_ν. Тогда принцип Больцмана дает для энтропии выражение

$$S = \varkappa \left\{ n \ln n + \sum_{\nu} (n_\nu \ln z_\nu - n_\nu \ln n_\nu) \right\}. \tag{29б}$$

Первый член этого выражения зависит не от выбора макроскопического распределения, а только от общего числа молекул. Поэтому при сравнении энтропий различных макроскопических состояний он играет роль несущественной константы, и мы можем его отбросить. Мы *должны* опустить его, если — как обычно в термодинамике — хотим, чтобы энтропия при заданном внутреннем состоянии газа была пропорциональной числу молекул. Следовательно, мы должны положить

$$S = \varkappa \sum_{\nu} n_\nu (\ln z_\nu - \ln n_\nu). \tag{29в}$$

Отбрасывание множителя $n!$ в выражении для W в случае газов обычно обосновывается тем, что комплексии, возникающие при простой перестановке молекул одного типа, нельзя рассматривать как различные и потому их следует считать только *один раз*.

Найдем теперь для обоих случаев максимум S при дополнительных условиях

$$\overline{E} = \sum E_\nu n_\nu = \text{const},$$

$$n = \sum n_\nu = \text{const}.$$

В случае «а» получается

$$n_\nu = \frac{z_\nu}{e^{\alpha + \beta E} - 1}, \tag{30а}$$

что с точностью до обозначений совпадает с формулой (13). В случае «б»

получается

$$n_\nu = z_\nu e^{-\alpha-\beta E}. \tag{30б}$$

При этом в обоих случаях $\beta\varkappa T = 1$.

Видно, далее, что в случае «б» получается закон распределения Максвелла. Квантовая структура здесь не проявляется (по крайней мере, при не бесконечно большом общем объеме газа). Теперь нетрудно видеть, что случай «б» несовместим с теоремой Нернста. В самом деле, чтобы для этого случая вычислить значение энтропии при абсолютном нуле, необходимо найти S по формуле (29в) при абсолютном нуле. При этом все молекулы будут находиться в первом квантовом состоянии. Таким образом, мы должны положить

$$n_\nu = 0 \text{ при } \nu \neq 1,$$

$$n_1 = n,$$

$$z_1 = 1.$$

Тогда формула (29в) для $T = 0$ дает

$$S = -n \ln n. \tag{31}$$

Итак, в случае вычисления по методу «б» получается противоречие с теоремой Нернста. Напротив, вычисление по методу «а» приводит к согласию с теоремой Нернста, в чем можно убедиться непосредственно, вспоминая, что при абсолютном нуле в смысле этого метода существует только одна комплексия ($W = 1$). В соответствии со сказанным метод «б» ведет либо к противоречию с теоремой Нернста, либо к невыполнению условия, чтобы энтропия при данном внутреннем состоянии была пропорциональна числу молекул. По этой причине я полагаю, что методу «а» (т. е. статистическому подходу Бозе) следует отдавать предпочтение, хотя преимущество этого метода и нельзя считать доказанным априори. Этот результат со своей стороны подкрепляет убеждение в глубоком родстве сущностей излучения и газа, поскольку тот метод статистического рассмотрения, который приводит к формуле Планка, в применении к идеальным газам обеспечивает согласие теории газа с теоремой Нернста.

§ 8. Флуктуационные свойства идеального газа

Пусть заполненный газом объем V сообщается с бесконечно большим объемом того же газа. Предположим далее, что оба объема разделены стенкой, пропускающей только молекулы с энергией в бесконечно узкой обла-

сти ΔE, но отражающей молекулы, имеющие иную кинетическую энергию. Представление о такой стенке аналогично понятию о квазимонохроматической прозрачной стенке в теории излучения. Возникает вопрос о флуктуации Δ_ν числа молекул n_ν, принадлежащих энергетической области ΔE. При этом будем предполагать, что молекулы различных энергетических областей внутри объема V не обмениваются энергией, вследствие чего флуктуации чисел молекул, относящихся к энергиям вне ΔE, не могут происходить.

Пусть n_ν — среднее значение числа молекул, относящихся к ΔE, $n_\nu + \Delta_\nu$ — мгновенное значение. Тогда формула (29а) дает значение энтропии как функции Δ_ν, причем в выражение для S вместо $n_\nu + \Delta_\nu$ следует подставлять n_ν.

Сохраняя квадратичные члены, получаем

$$S = \overline{S} + \overline{\frac{\partial S}{\partial \Delta_\nu}} \Delta_\nu + \frac{1}{2} \overline{\frac{\partial^2 S}{\partial \Delta_\nu^2}} \Delta_\nu^2.$$

Для бесконечно большой подсистемы выполняется аналогичное соотношение, а именно

$$S^0 = \overline{S^0} - \overline{\frac{\partial S^0}{\partial \Delta_\nu}} \Delta_\nu.$$

Квадратичный член здесь является относительно бесконечно малым в силу относительно бесконечно большого объема подсистемы. Обозначая полную энтропию символом $\Sigma (= S + S^0)$, получаем $\overline{\frac{\partial \Sigma}{\partial \Delta_\nu}} = 0$, поскольку в среднем существует равновесие. Складывая эти равенства, получаем для полной энтропии соотношение

$$\Sigma = \overline{\Sigma} + \frac{1}{2} \overline{\frac{\partial^2 S}{\partial \Delta_\nu^2}} \Delta_\nu^2. \tag{32}$$

Отсюда, согласно принципу Больцмана, получаем для вероятности Δ_ν закон:

$$dW = \text{const} \cdot e^{\frac{S}{\varkappa}} d\Delta_\nu = \text{const} \cdot e^{\frac{1}{2\varkappa} \overline{\frac{\partial^2 S}{\partial \Delta_\nu^2}} \Delta_\nu^2} d\Delta_\nu.$$

Отсюда для среднего квадрата флуктуаций имеем

$$\overline{\Delta_\nu^2} = \frac{\varkappa}{\left(-\overline{\frac{\partial^2 S}{\partial \Delta_\nu^2}}\right)}. \tag{33}$$

Учитывая соотношение (29а), находим

$$\overline{\Delta_\nu^2} = n_\nu + \frac{n_\nu^2}{z_\nu}. \tag{34}$$

Этот закон флуктуаций оказывается совершенно аналогичным закону флуктуаций квазимонохроматического излучения Планка. Запишем его в виде

$$\left(\frac{\overline{\Delta_\nu}}{n_\nu}\right)^2 = \frac{1}{n_\nu} + \frac{1}{z_\nu}.$$

Выражение для среднего квадрата относительной флуктуации молекул указанного выше типа имеет два слагаемых. Если бы молекулы были взаимно независимыми, в этом выражении имелось бы одно первое слагаемое. К нему прибавляется часть среднего квадрата флуктуаций, абсолютно независимая от средней плотности молекул и определяемая только элементарной областью ΔE и объемом. В случае излучения эта часть соответствует интерференционным флуктуациям. Ей можно придать соответствующий смысл и в газе, сопоставляя газу некоторый процесс излучения и вычисляя интерференционные флуктуации последнего. Я рассмотрю это толкование подробнее, так как думаю, что здесь речь идет не только о простой аналогии.

Каким образом материальной частице или системе материальных частиц можно сопоставить (скалярное) волновое поле — показал Л. де Бройль в своей работе, заслуживающей всяческого внимания [3]. Материальной частице с массой m прежде всего сопоставляется частота ν_0 в соответствии с формулой

$$mc^2 = h\nu_0. \tag{35}$$

Допустим теперь, что частица покоится относительно галилеевой системы отсчета K', в которой пусть происходит всюду синхронный колебательный процесс с частотой ν_0. Тогда относительно системы отсчета K, в которой система K' движется вместе с массой m со скоростью v вдоль (положительного направления) оси X, распространяется волна вида

$$\sin\left(2\pi\nu_0 \frac{t - \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right).$$

[3] Louis de Broglie. Thèses. Musson et Co. Paris, 1924. В этой диссертации имеется также очень интересная геометрическая интерпретация квантовых правил Бора—Зоммерфельда.

Частота ν фазовая скорость V этой волны даются, следовательно, формулами

$$\nu = \frac{\nu_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \tag{36}$$

$$V = \frac{c^2}{v}. \tag{37}$$

Тогда, как показал де Бройль, v в то же время является и групповой скоростью этого волнового процесса. Интересно также, что энергия частицы $mc^2/\sqrt{1 - v^2/c^2}$, согласно формулам (35) и (36), равна точно $h\nu$, в соответствии с основным соотношением квантовой теории.

Теперь легко видеть, что таким способом можно сопоставить газу скалярное волновое поле; прямым вычислением я убедился в том, что $1/z_\nu$ есть средний квадрат флуктуаций этого волнового поля, что соответствует исследованной нами выше энергетической области ΔE.

Эти соображения проливают свет на парадокс, о котором упоминалось в конце моего первого сообщения. Чтобы два цуга волн могли в заметной степени интерферировать, они должны обладать почти одинаковыми значениями V и ν. Для этого, в соответствии с формулами (35), (36) и (37), необходимо, чтобы оба газа обладали почти совпадающими значениями v и m. Поэтому волновые поля, сопоставляемые двум газам с заметно отличающимися массами молекул, не могут давать заметной интерференции друг с другом. Отсюда можно заключить, что, согласно изложенной здесь теории, энтропия газовой смеси складывается из энтропий ее компонент точно так же, как и в классической теории, по крайней мере пока молекулярные веса компонент хоть сколько-нибудь отличаются друг от друга.

§ 9. Замечание о вязкости газов при низких температурах

Как говорилось выше, можно полагать, что каждому движению соответствует волновое поле, подобно тому, как в оптике волновое поле излучения соответствует движению световых квантов. Это волновое поле — пока еще неизвестной физической природы — в принципе должно оказывать свое влияние на движение. Так, пучок молекул газа, проходя через отверстие, должен испытывать дифракцию, аналогичную дифракции луча света. Для того чтобы такое явление можно было наблюдать, длина волны λ должна быть сравнимой с размерами отверстия. Для скоростей, малых по сравне-

нию со скоростью света c, из формул (35), (36) и (37) следует

$$\lambda = \frac{V}{\nu} = \frac{h}{mv}. \tag{38}$$

Для молекул газа, движущихся с тепловыми скоростями, эта длина волны λ всегда чрезвычайно мала, в большинстве случаев даже значительно меньше диаметра молекул σ. Отсюда прежде всего следует, что нечего и думать о наблюдении этой дифракции на реальных отверстиях или экранах.

Однако оказывается, что при низких температурах для газообразного водорода и гелия λ по порядку величины равна σ, что должно, в соответствии с теорией, сказываться на коэффициенте вязкости.

Ведь если пучок молекул, движущихся со скоростью v, встречает еще одну молекулу, которую мы будем считать для простоты неподвижной, то это можно сравнить со случаем, когда цуг волн с длиной волны λ попадает на диск диаметром 2σ. При этом происходит дифракция (Фраунгофера), тождественная той, которая наблюдалась бы на отверстии того же размера. Большие углы отклонения встречаются только при условии, что λ одного порядка с σ или больше. Таким образом, в этом случае, кроме требуемых механикой отклонений при столкновениях, будут происходить почти так же часто и необъяснимые пока механически отклонения молекул, уменьшающие длину свободного пробега. Следовательно, вблизи такой температуры внезапно наступает довольно резкое падение вязкости с уменьшением температуры. Оценка этой температуры по условию $\lambda = \sigma$ дает для H_2 и He соответственно 56° и 40° K. Конечно, это очень грубые оценки; однако их можно уточнить. Речь идет здесь о новом объяснении экспериментальных данных по температурной зависимости коэффициента вязкости водорода, полученных П. Гюнтером по инициативе Нернста, для объяснения которых Нернст уже предпринимал квантово-теоретическое рассмотрение [4].

§ 10. Уравнение состояния насыщенного идеального газа. Замечания о теории уравнения состояния газов и электронной теории металлов

В § 6 было показано, что для идеального газа, находящегося в равновесии с «конденсированным веществом», параметр вырождения равен 1. В этом случае концентрация, энергия и давление подвижной части молекул, согласно соотношениям (18б), (22) и (15), определяются только тем-

[4] W. Nernst. Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1919, VIII, 118; P. Günther. Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1920, XXXVI, 720.

пературой T. Следовательно, выполняются соотношения

$$\eta = \frac{n}{NV} = \frac{2{,}615}{Nh^3}(2\pi m\varkappa T)^{3/2} = 1{,}12\cdot 10^{-15}(MRT)^{3/2}, \qquad (39)$$

$$\frac{\overline{E}}{n} = \frac{1{,}348}{2{,}615}\varkappa T, \qquad (40)$$

$$p = \frac{1{,}348}{2{,}615}RT\eta. \qquad (41)$$

При этом введены обозначения: η — концентрация в молях, N— число молекул в моле, M — масса моля (молекулярный вес). С помощью равенства (39) можно показать, что значения плотности, при которых соответствующий идеальный газ был бы насыщенным, в реальных газах не достигаются. Однако критическая плотность гелия приблизительно лишь в пять раз меньше, чем плотность насыщения η идеального газа той же температуры и того же молекулярного веса. Для водорода это отношение равно примерно 26. Так как реальные газы существуют при плотностях, приближающихся по порядку величины к плотности насыщения, и так как согласно уравнению (41) вырождение существенно влияет на давление, то, если излагаемая теория правильна, в уравнении состояния должны проявляться заметные квантовые эффекты; в частности, необходимо исследовать, можно ли объяснить таким образом отклонения от закона соответственных состояний Ван-дер-Ваальса[5].

Впрочем, следует также ожидать, что упомянутое в предыдущем параграфе явление дифракции, приводящее при низких температурах к кажущемуся увеличению истинного объема молекул, будет оказывать влияние и на уравнение состояния.

Имеется случай, когда природа в основном реализует насыщенный идеальный газ, а именно случай электронов проводимости внутри металлов. Как известно, электронная теория металлов количественно объясняет отношение электропроводности к теплопроводности с удивительной точностью (формула Друде — Лоренца) в предположении, что внутри металлов существуют свободные электроны, проводящие как электричество, так и тепло. Однако, несмотря на такой большой успех этой теории, в настоящее время она не считается правильной, между прочим потому, что не могла объяснить тот факт, что электроны не вносят заметного вклада в удельную теплоемкость металлов. Но эта трудность отпадает, если положить в основу изложенную здесь теорию газов. Именно, из равенства (39) следует, что концентрация насыщения (подвижных) электронов при обычной тем-

[5] Позднее при сравнении с опытом я нашел, что это не так. Искомый эффект маскируется молекулярными взаимодействиями иного рода.

пературе составляет около $5{,}5\cdot 10^{-5}$, так что в тепловую энергию могла бы вносить вклад лишь исчезающе малая часть электронов. При этом средняя тепловая энергия на один участвующий в тепловом движении электрон равна примерно половине средней энергии по классической молекулярной теории. Если же существуют даже очень малые силы, удерживающие неподвижные электроны в состоянии покоя, то понятно также, что эти электроны не участвуют в электропроводности. Возможно даже, что исчезновение этих слабых сил связи при очень низких температурах является причиной сверхпроводимости. Термоэлектродвижущие силы на основе этой теории остаются вообще непонятными, пока электронный газ рассматривается как идеальный. Конечно, в основу такой электронной теории металлов надо было бы положить не максвелловское распределение по скоростям, а распределение насыщенного идеального газа, согласно изложенной здесь теории; из соотношений (8), (9) и (11) для этого частного случая получается

$$dW = \mathrm{const}\cdot \frac{E^{1/2}\,dE}{e^{\frac{E}{\varkappa T}} - 1}. \qquad (42)$$

При анализе этой теоретической возможности мы наталкиваемся на ту трудность, что для объяснения наблюдаемых значений электропроводности и теплопроводности металлов вследствие очень малой объемной плотности электронов, которые, согласно полученным нами результатам, участвуют в тепловом движении, приходится предполагать очень большие значения длины свободного пробега (порядка 10^{-3} *см*). К тому же на основе этой теории не представляется возможным понять поведение металлов по отношению к инфракрасному излучению (отражение, излучение).

§ 11. Уравнение состояния ненасыщенного газа

Рассмотрим теперь подробнее отклонение уравнения состояния идеального газа от классического уравнения состояния в ненасыщенной области. Для этого мы снова обратимся к соотношениям (15), (18б) и (19б).

Положим для краткости

$$\sum_{\tau=1}^{\tau=\infty} \tau^{-\frac{3}{2}} \lambda^{\tau} = y(\lambda),$$

$$\sum_{\tau=1}^{\tau=\infty} \tau^{-\frac{5}{2}} \lambda^{\tau} = z(\lambda),$$

и поставим задачу — выразить z как функцию y [$z = \Phi(y)$]. Решение этой задачи, за которое я благодарю Я. Громмера, основывается на следующей общей теореме (Лагранжа).

При выполненном в нашем случае условии, что y и z при $\lambda = 0$ обращаются в нуль и что y и z в некоторой окрестности абсолютного нуля суть регулярные функции λ, для достаточно малых y существует ряд Тейлора

Рис. 1.

$$z = \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \left(\frac{d^\nu z}{dy^\nu}\right)_{\lambda=0} \frac{y^\nu}{\nu!}, \qquad (43)$$

причем коэффициенты можно выразить через функции $y(\lambda)$ и $z(\lambda)$ по рекуррентной формуле

$$\frac{d^\nu (z)}{dy^\nu} = \frac{\dfrac{d}{d\lambda}\left(\dfrac{d^{\nu-1} z}{dy^{\nu-1}}\right)}{\dfrac{dy}{d\lambda}}. \qquad (44)$$

Таким образом в нашем случае получается сходящееся до $\lambda = 1$ и удобное для вычислений разложение

$$z = y - 0{,}1768y^2 - 0{,}0034y^3 - 0{,}0005y^4.$$

Введем теперь обозначение

$$\frac{z}{y} = F(y).$$

Тогда для ненасыщенного идеального газа, т. е. от $y = 0$ до $y = 2{,}615$, выполняются соотношения

$$\frac{\overline{E}}{n} = \frac{3}{2}\varkappa T F(y), \qquad (19в)$$

$$p = RT\eta F(y), \qquad (22в)$$

причем введено обозначение

$$y = \frac{h^3}{(2\pi m\varkappa T)^{3/2}} \frac{n}{V} = \frac{h^3 N\eta}{(2\pi MRT)^{3/2}}. \qquad (18в)$$

Из соотношения (19в) для удельной молярной теплоемкости при постоянном объеме c_v получаем

$$c_v = \frac{3}{2} R\left[F(y) - \frac{3}{2} yF'(y)\right] = \frac{3}{2} RG(y).$$

Для большей наглядности мы приводим графики функций $F(y)$ и $G(y)$ (см. рис. 1).

Учитывая приблизительно линейное поведение $F(y)$, получаем для p хорошее приближенное уравнение:

$$p = RT\eta\left[1 - 0{,}186\,\frac{h^3N^4\eta}{(2\pi MRT)^{3/2}}\right]. \qquad (22г)$$

Декабрь 1924 г.

В этих двух работах (статьи 62 и 63) положено начало статистики Бозе — Эйнштейна. Здесь впервые указано на явление, получившее название бозе-эйнштейновской конденсации.

Эйнштейн первый оценил величие идеи де Бройля и указал на существование дифракционных явлений для газовых молекул и на их роль в рассеянии молекул. Это—первое указание на связь квантовомеханических эффектов с макроскопическими кинетическими коэффициентами вязкости и электропроводности металлов.

Паули (в сб. Albert Einstein: Philosopher, Scientist. Ed by P. A. Schilpp, N.-Y., 1951, p. 156) вспоминает, что еще в 1924 г. на физической конференции в Иннсбруке Эйнштейн предложил искать явления дифракции и интерференции в молекулярных пучках.

Русский перевод работ напечатан в УФН, 1965, 86, 381, 387.

64

К КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА*

Предложенный Бозе вывод формулы излучения Планка, который основан на последовательном применении гипотезы о световых квантах, недавно побудил меня разработать квантовую теорию идеального газа [1]. Эта теория кажется справедливой, если исходить из убеждения, что световой квант (отвлекаясь от его поляризационных свойств) по существу отличается от одноатомной молекулы только тем, что масса покоя кванта исчезающе мала. Однако, поскольку предположение о такой аналогии никоим образом не одобряется всеми исследователями, поскольку, далее, примененный Бозе и мной статистический метод ни в коей мере не является бесспорным, но кажется обоснованным лишь апостериори, благодаря успеху в случае излучения, я попытался найти еще другие, по возможности свободные от произвольных гипотез соображения, касающиеся квантовой теории идеального газа. Эти соображения будут изложены ниже. Они образуют действенную опору выдвинутой ранее теории, хотя полученные результаты и не представляют полной замены такой теории. Речь идет здесь о том, чтобы перенести в область теории газов соображения, которые по методу и результату в значительной степени сходны с соображениями, приводящими в области теории излучения к закону смещения Вина.

* *Zur Quantentheorie des idealen Gases*, Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1925, 23, 18—25.

[1] A. Einstein. Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1924, 261. (Статья 62).

§ 1. Постановка задачи

Пусть для идеального газа заданы молярный объем V, температура T и масса молекулы m. Спрашивается, каким будет статистический закон распределения скоростей, аналог закона распределения Максвелла. Следовательно, будем искать соотношение типа

$$dn = \rho(L, \varkappa T, V, m) \frac{V\, dp_1\, dp_2\, dp_3}{h^3}. \qquad (1)$$

Здесь через dn обозначается число молекул, для которых компоненты импульса p_1, p_2, p_3 в прямоугольных координатах лежат в пределах интервалов dp_1, dp_2, dp_3, а через L — кинетическая энергия молекулы $[\frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)]$; вследствие естественного условия изотропности p_1, p_2, p_3 могут входить в ρ лишь в комбинации L. Функция ρ является неизвестной заранее функцией данных четырех переменных. Если функция плотности ρ известна, то, разумеется, известно также и уравнение состояния, поскольку нет сомнения, что для получения давления достаточен механический расчет столкновений молекул со стенкой. Напротив, мы не можем предполагать, что столкновения молекул друг с другом происходят по законам механики; в противном случае мы, естественно, пришли бы к максвелловскому закону распределения скоростей и к классическому уравнению состояния газа.

§ 2. Почему классическое уравнение состояния не подходит для квантовой теории?

Начиная с первых работ Планка по квантовой теории, под величиной W в формуле Больцмана

$$S = \varkappa \ln W$$

понимают некоторое *целое число*. Оно показывает, сколькими дискретными способами (в смысле квантовой теории) может быть осуществлено рассматриваемое состояние с энтропией S. И хотя в большинстве случаев сейчас невозможно теоретически рассчитать W, не внося произвола, все же эта точка зрения приводит к убеждению, что S не содержит произвольной аддитивной постоянной, но полностью определена в смысле квантовой теории и всегда положительна. Благодаря теореме Нернста, это толкование Планка становится почти необходимым. А именно, при абсолютном нуле прекращается беспорядок, вызываемый тепловым движением, и рассматриваемое состояние может быть реализовано только одним способам ($W = 1$). Это непосредственно означает, что выполняется теорема Нернста ($S = 0$ при $T = 0$).

Такое простое объяснение теоремы Нернста, основанное на толковании Планком принципа Больцмана, свидетельствует об общей справедливости этого толкования. В частности, оно приводит нас к пониманию того факта, что энтропия не может стать отрицательной.

Согласно классическому уравнению состояния идеального газа, энтропия одной грамм-молекулы содержит аддитивный член $R \ln V$, который определяет ее зависимость от объема при постоянной температуре. Путем уменьшения V этот член можно сделать как угодно большой отрицательной величиной, так что сама энтропия станет отрицательной. Правда, эти значения V для реальных газов значительно ниже критического объема этих газов, так что из этого не следует делать вывода о достижении отрицательных значений энтропии для реальных газов. Однако можно быть уверенным в том, что допущение воображаемого газа, который ближе к идеальному, чем действительно встречающиеся в природе, не может привести к нарушению общих законов термодинамики. Но, как уже было сказано, согласно классическому уравнению состояния, отрицательные значения энтропии должны встречаться в принципиально реализуемых состояниях. Поэтому классическое уравнение состояния мы в принципе должны отбросить и рассматривать его как предельный закон, подобно закону излучения Вина.

§ 3. Рассмотрение на основе анализа размерностей. Метод, используемый в дальнейшем

Из формулы (1) следует, что ρ является безразмерной величиной. Отсюда можно сделать некоторые выводы о структуре функции ρ, если допустить, что ρ не содержит никаких других размерных констант, кроме постоянной Планка h. В таком случае известным способом можно вывести, что ρ должно иметь вид

$$\rho = \Psi\left(\frac{L}{\varkappa T}, \frac{m\left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \varkappa T}{h^2}\right), \tag{2}$$

где Ψ является неизвестной универсальной функцией двух безразмерных переменных. При этом функция Ψ подчиняется условию

$$\frac{V}{h^3}\int \rho \, d\Phi = N, \tag{3}$$

где

$$d\Phi = \int\limits_{L}^{L+dL} dp_1\, dp_2\, dp_3 = 2\pi (2m)^{3/2} L^{1/2} dL. \tag{4}$$

Других результатов из рассмотрения размерностей получить нельзя. Однако функцию Ψ двух переменных можно, не вводя сколько-нибудь сомнительных гипотез, определить так, что неопределенной останется только функция *одной* переменной. Это можно достигнуть двумя независимыми способами на основе двух утверждений.

1. Энтропия газа не изменяется при бесконечно медленном адиабатическом сжатии.

2. В идеальных газах при наличии внешнего статического поля консервативных сил существует также стационарное состояние, при котором всюду господствует искомое распределение скоростей.

Оба эти утверждения должны иметь силу, если пренебречь эффектом столкновений молекул друг с другом. Правда, в силу принципиального пренебрежения столкновениями речь идет о двух предположениях, которые нельзя доказать; однако они очень естественны, и, кроме того, их справедливость становится вероятной благодаря тому, что оба они приводят к одинаковым результатам и в предельном случае, когда несущественны квантовые эффекты, ведут к распределению Максвелла.

§ 4. Адиабатическое сжатие

Пусть газ заключен в сосуд, имеющий форму параллелепипеда, со сторонами l_1, l_2, l_3. Примем, что распределение по скоростям является изотропным, а в остальном — произвольно. Пусть столкновения со стенками являются упругими. Тогда распределение состояний не изменяется со временем. Оно дается выражением

$$dn = \frac{V}{h^3}\,\rho\, d\Phi, \tag{5}$$

где ρ — любая заданная функция от L.

Если стенки сдвигать бесконечно медленно адиабатически так, чтобы

$$\frac{\Delta l_1}{l_1} = \frac{\Delta l_2}{l_2} = \frac{\Delta l_3}{l_3} = \frac{1}{3}\,\frac{\Delta V}{V}, \tag{6}$$

то распределение остается изотропным, т. е. имеет вид (5). Как же оно при этом изменяется?

Если через $|p_1|$ обозначить абсолютное значение p_1 молекулы, то, применяя закон упругого столкновения, получаем

$$\Delta\,|p_1| = -\,|p_1|\,\frac{\Delta l_1}{l_1}. \tag{7}$$

Аналогичные уравнения справедливы и для Δ/p_2 и Δ/p_3. Поэтому с учетом (7) получим:

$$\Delta L = \frac{1}{m}\left(|p_1|\,\delta\,|p_1| + \ldots\right) = -\frac{2}{3} L \frac{\Delta V}{V}. \tag{8}$$

Затем из соотношения (4) следует, что

$$\Delta d\Phi = 2\pi\,(2m)^{3/2}\left(L^{1/2}\Delta dL + \frac{1}{2} L^{-1/2}\,\Delta L\,dL\right)$$

или, согласно (8),

$$\Delta d\Phi = -\,d\Phi\,\frac{\Delta V}{V} \tag{9}$$

и также

$$\Delta\,(V\,d\Phi) = 0. \tag{10}$$

Во всех этих формулах Δ означает изменения, которые претерпевают при адиабатическом изменении объема рассматриваемые величины.

При адиабатическом изменении объема число dN молекул, рассматриваемых в распределении (5), не изменяется. Отсюда

$$0 = \Delta dn = \Delta\,(V\rho d\Phi),$$

или вследствие (10)

$$\Delta\rho = 0. \tag{11}$$

Рассмотрим теперь энтропию газа, для которого распределение состояний дается выражением (5). При этом примем, что эта энтропия аддитивно складывается из частей, которые соответствуют отдельным энергетическим областям dL. В теории излучения эта гипотеза аналогична предположению о том, что энтропия излучения аддитивно складывается из квазимонохроматических составных частей. Она эквивалентна предположению, что для молекул со скоростями в разных интервалах можно ввести полупроницаемые стенки [2]. Согласно этой гипотезе, мы должны приписать газу, молекулы которого распределены изотропно и имеют импульсы в интервале $d\Phi$, энтропию

$$\frac{dS}{\varkappa} = \frac{V}{h^3}\,s(\rho, L)\,d\Phi, \tag{12}$$

где s обозначает пока неизвестную функцию двух переменных.

При адиабатическом сжатии, которое было рассмотрено выше, эта энтропия должна оставаться неизменной, и, таким образом,

$$\Delta dS = 0,$$

[2] Полупроницаемые стенки такого рода можно представить себе реализуемыми посредством консервативного силового поля.

или вследствие равенств (7) и (10)

$$0 = \Delta s = \frac{\partial s}{\partial \rho} \Delta \rho + \frac{\partial s}{\partial L} \Delta L.$$

Отсюда, с учетом (11), следует, что

$$\frac{\partial s}{\partial L} = 0, \tag{13}$$

и s является, таким образом, функцией одного ρ.

Условимся теперь, что газ находится в термодинамическом равновесии в отношении распределения скоростей. Тогда энтропия

$$\frac{S}{\varkappa} = \frac{V}{h^3} \int s \, d\Phi$$

должна иметь максимум по отношению ко всякому варьированию ρ, которое удовлетворяет двум условиям:

$$\delta \left\{ \frac{V}{h^3} \int \rho d\Phi \right\} = 0,$$

$$\delta \left\{ \frac{V}{h^3} \int L \rho \, d\Phi \right\} = 0.$$

Выполняя варьирование, мы приходим к условию

$$\frac{ds}{\partial \rho} = AL + B, \tag{14}$$

где A и B не зависят от L. Но так как s (и, следовательно, также $\partial s / \partial \rho$) является функцией только ρ, это уравнение можно разрешить относительно ρ:

$$\rho = \Psi \, (AL + B), \tag{15}$$

где Ψ является неизвестной функцией. Разумеется, A и B могут зависеть от $\varkappa T$, V/N, m и h.

Величину A можно определить, применяя формулу энтропии к бесконечно малому изопикническому нагреву газа. Если через E обозначить энергию газа, а через D — то изменение, которое имеет место при этом процессе, то прежде всего получим

$$DE = TdS = \frac{V}{h^3} \int LD\rho \, d\Phi = \frac{V\varkappa T}{h^3} \int Ds \, d\Phi.$$

Так как вследствие (14)

$$Ds = D\rho\ (AL + B)$$

и вследствие неизменности числа молекул

$$\int D\rho\, d\Phi = 0,$$

то мы имеем

$$\int LD\rho\, d\Phi\,(1 - \varkappa T A) = 0,$$

или

$$A = \frac{1}{\varkappa T}.$$

Таким образом, вместо соотношения (15) получим

$$\rho = \Psi\left(\frac{L}{\varkappa T} + B\right). \qquad (15a)$$

§ 5. Газ в консервативном силовом поле

Газ находится в динамическом равновесии под действием консервативного силового поля. Пусть потенциальная энергия П молекулы является функцией положения, ρ пусть снова является молекулярной плотностью, относящейся к приведенному шестимерному фазовому пространству. Пренебрежем опять столкновениями молекул и примем, что движение отдельной молекулы во внешнем силовом поле подчиняется классической механике. Требование стационарности движения приводит тогда к условию

$$\sum_i \left(\frac{\partial(\rho\dot{x}_i)}{\partial x_i} + \frac{\partial(\rho\dot{p}_i)}{\partial p_i}\right) = 0. \qquad (16)$$

Отсюда, если принять во внимание уравнения движения молекулы

$$\dot{x}_i = \frac{1}{m} p_i,$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \Pi}{\partial x_i},$$

обычным способом находим

$$\frac{\partial\rho}{\partial x_i}\dot{x}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i}\dot{p}_i = 0. \qquad (16a)$$

Таким образом, функция ρ постоянна вдоль траектории. Кроме того, поскольку благодаря изотропности равновесного распределения ρ может содержать p_i только в комбинации L, ρ может быть представлено в виде

$$\rho = \Psi^*(L + \Pi). \qquad (17)$$

Так как в различных точках рассматриваемого газа существуют равновесные распределения, которым соответствуют различные значения V при одной и той же температуре, равенство (17) выражает одновременно форму зависимости плотности распределения ρ в фазовом пространстве от V (так как Π является функцией V).

§ 6. Выводы, касающиеся уравнения состояния идеального газа

Запишем подробно результаты двух последних параграфов, имея в виду проблему уравнения состояния; вместо (15а) и (17) мы должны тогда написать

$$\rho = \Psi\left(h, m, \frac{L}{\varkappa T} + B\right), \tag{15б}$$

$$\rho = \Psi^*(h, m, \varkappa T, L + \Pi). \tag{17а}$$

Здесь L, B и Π — неизвестные пока универсальные функции h, m, $\varkappa T$, V. При таком способе записи Ψ и Ψ^* являются безразмерными *универсальными* функциями. Каждый из этих результатов показывает теперь, что уравнение (2), полученное из рассмотрения размерностей, должно быть уточнено следующим образом:

$$\rho = \Psi\left(\frac{L}{\varkappa T} + \chi\left(\frac{m\left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}\varkappa T}{h^2}\right)\right). \tag{18}$$

Здесь Ψ и χ — две универсальные функции соответствующих безразмерных переменных. Обе функции Ψ и χ связаны друг с другом согласно условию (3), так что результат содержит в действительности только неизвестную функцию Ψ, ибо из (2), (3) и (4) следует соотношение

$$\int\limits_{x=0}^{x=\infty} \Psi(x + \chi)\, x^{1/2}\, dx = \frac{Nh^3}{2\pi\,(2m\varkappa T)^{3/2}\, V}\,. \tag{19}$$

Если функция Ψ задана, то для каждого значения χ можно вычислить правую часть этого равенства; разрешая последнее соотношение относительно χ, получаем χ как функцию правой части. Тем самым проблема фактически сводится к нахождению функции Ψ.

§ 7. Отношение этого результата к классической теории, а также к предложенной мной теории идеального газа

Исследуем случай, когда константа h не входит в закон распределения. Введем сокращенные обозначения

$$u = \frac{h^3 N}{(m\varkappa T)^{3/2} V}, \qquad v = \frac{L}{\varkappa T}.$$

Из равенств (1) и (18) следует, что h исчезает из выражения для dn лишь в том случае, если $(1/u)\,\Psi$ не зависит от u. В этом случае назовем эту функцию $\overline{\Psi}(v)$. Тогда при надлежащем выборе функции Φ будет выполняться уравнение вида

$$\Psi(v + \Phi(u)) = u\overline{\Psi}(v). \tag{20}$$

Если это уравнение прологарифмировать и дважды продифференцировать (по u и по v), то легко убедиться, что $\ln \Psi$ должен быть линейной функцией. В этом случае Φ также легко получить. Оказывается, что в действительности Ψ должно быть экспоненциальной функцией (максвелловское распределение скоростей).

Классической теории соответствует формула

$$\Psi(v) = e^{-v}, \tag{21}$$

а разработанной мной теории — формула

$$\Psi(v) = \frac{1}{e^v - 1}. \tag{22}$$

Следовательно, вместо экспоненциальной функции с отрицательным показателем появляется функция распределения Планка [3]. То, что формула (22) в отличие от (21) удовлетворяет теореме Нернста, я показал в недавно опубликованной работе [4].

Благодаря настоящему исследованию достигнуты две цели. Во-первых, найдено общее условие (формула (18)), которому должна удовлетворять всякая теория идеального газа. Во-вторых, из предыдущего следует, что выведенное мною уравнение состояния не нарушается в результате адиабатического сжатия или наложения консервативного силового поля.

Русский перевод работы был перепечатан в УФН, 1965, 86, 397.

[3] Это легко следует из равенств (18), (20), (21) цитированной выше статьи.
[4] См. статью 63.— *Прим. ред.*

ЗАМЕЧАНИЕ К СТАТЬЕ П. ИОРДАНА „К ТЕОРИИ ИЗЛУЧЕНИЯ КВАНТОВ“* [1]

Показано, что гипотезы, на которых автор статьи основывает свою статистическую теорию элементарных процессов превращения света, несовместимы с существованием коэффициента поглощения.

В упомянутом выше остроумном исследовании П. Иордан предпринял попытку опровергнуть выдвинутое мною теоретическое утверждение, согласно которому при каждом элементарном процессе испускания и поглощения происходит передача импульса излучающему или поглощающему атому, по величине равная $h\nu/c$. Рассуждения П. Иордана с логической стороны выглядят совершенно безупречными. Как же получилось, что автор пришел к результатам, полностью отвергнутым в моей прежней работе? Предпринятая автором в § 6 его статьи попытка указать причину несоответствия мне представляется не совсем удачной. Поэтому ниже я постараюсь показать, в чем причина того, что автор получил формулу Планка, не пользуясь гипотезой «направленного излучения», т. е. упомянутой выше передачей импульса молекуле при каждом элементарном процессе.

Я утверждаю, что к этому результату автор пришел на основе одной гипотезы об элементарном процессе, которую я даже и не рассматривал ввиду того, что она противоречит данным опыта в области поглощения света. Эта гипотеза высказана в § 5 в уравнениях (12), (13), (18) и (18′).

Чтобы показать яснее, в чем здесь дело, я ограничусь частным случаем неподвижной молекулы. Элементарный процесс заключается в поглощении или испускании энергии $h\nu$. Но эта энергия уходит или приходит не по одному какому-то направлению, а имеет определенное угловое распределе-

* *Bemerkung zu P. Jordans Abhandlung «Zur Theorie der Quantenstrahlung»*. Zs. Phys., 1925, 31, 784—785.

[1] P. Jordan. Zs. Phys., 1924, 30, 297.

ние σ по направлениям, не зависящее от распределения излучения по направлениям. Для испускания света эту гипотезу можно принять, не вступая в противоречие с опытом; однако она несовместима с нашими знаниями о законах поглощения.

Ради наглядности я конкретизирую функцию σ следующим образом: каждый процесс поглощения пусть заключается в захвате половины кванта, приходящего к атому в положительном направлении оси X, и половины кванта, падающего на атом в отрицательном направлении оси X. Соответствующие этим двум направлениям плотности монохроматического излучения пусть будут ρ_+ и ρ_-. Тогда закон для вероятности акта поглощения, в соответствии с формулой (18′), будет

$$W = be^{{}^1/_2 \ln \rho_+ + {}^1/_2 \ln \rho_-} = b\sqrt{\rho_+\rho_-}.$$

Когда излучение попадает на молекулу вообще только в *одном* направлении, например в положительном направлении оси X, то $\rho = 0$, и поглощения не происходит вовсе. Если и ρ_+, и ρ_- отличаются от нуля, но не равны друг другу, то каждый из двух рассматриваемых пучков света будет ослабляться вследствие поглощения не в одинаковое число раз, а лишь на одинаковую абсолютную величину.

Если бы вещества в нашем опыте были построены из таких молекул, то не имело бы никакого смысла говорить о коэффициенте поглощения света с некоторыми заданными характеристиками.

Ясно, что молекула, подобная только что рассмотренной, вообще никогда не получала бы импульс при элементарном процессе и что, таким образом, при движении в поле теплового излучения она в среднем не испытывала бы и никакого трения.

Все это связано с тем, что автор гипотезы не считает независимыми процессы поглощения света из пучков разных направлений. Однако такое предположение необходимо, чтобы прийти к согласию с основными опытными фактами, касающимися поглощения. Вводя такое предположение, мы с необходимостью приходим к результату, что при каждом элементарном процессе поглощения или излучения молекуле передается импульс, равный по абсолютной величине $h\nu/c$.

Поступила 22 января 1925 года.

Иордан постулирует довольно общую зависимость поглощения и испускания света от направления [формулы (18) и (18′) его работы]. Если это распределение является остронаправленным (Nadelstrahlung), то его способ вывода формулы Планка совпадает с эйнштейновским.

1926

66

ПРЕДЛОЖЕНИЕ ОПЫТА, КАСАЮЩЕГОСЯ ПРИРОДЫ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ПРОЦЕССА ИЗЛУЧЕНИЯ *

Согласно классической волновой теории, способность к интерференции монохроматического света, испускаемого каким-либо атомом, объясняется тем, что электрически заряженные массы совершают в нем гармонические колебания с той же частотой, что и испущенный свет. В соответствии с уравнениями Максвелла процесс излучения происходит так, что каждой волне соответствует пространственное распределение колеблющихся электрических зарядов атома, которые создают эту волну. Таким образом, периодичность колебания атома оказывается причиной упорядоченности, которая, по-видимому, существует между разными частями испущенного цуга волн (интерференционные явления).

Но, с другой стороны, в соответствии с квантовой теорией частота света связана с энергией, излучаемой в элементарном процессе. Согласно же первоначальной теории спектров Бора невозможно предполагать, что существует движение электронов с частотой, равной частоте света. Против существования периодического движения электрона, производящего вторичное рассеянное излучение в смысле классической волновой теории, особенно убедительно говорит эффект Комптона. Напрашивается представление о том, что синусоидальный характер соответствующего элементарному процессу волнового поля (как это проявляется в явлениях интерференции) вообще обусловлен не излучающим электроном или атомом, а закономерностями самого пространственно-временно́го континуума.

Ниже я указываю эксперимент, *отрицательный* результат которого был бы несовместим с классической волновой теорией. Этот эксперимент я задумал давно. Но только работа Е. Руппа [1], на которую обратил мое

* *Vorschlag zu einem die Natur des elementaren Strahlungs-Emissionsprozesses betreffenden Experiment.* Naturwiss., 1926, 14, 300—301.

[1] E. Rupp. Ann. Phys., 1926, 79, 1.

внимание Гротриан, дала мне уверенность в том, что эксперимент действительно можно успешно осуществить на практике. Основная идея эксперимента заключается в следующем.

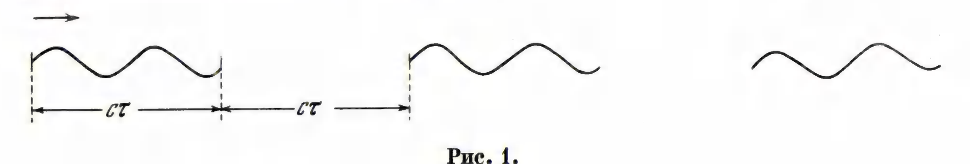


Рис. 1.

Свет квазимонохроматического источника L падает на заслонку S, которая попеременно то открывается на время τ, то закрывается. Тогда возникает периодическая последовательность цугов волн, как показано на рис. 1, так что $c\tau$ — длина отдельного цуга волн, а также последующего пробела. Если образованный таким образом цуг волн изучать с помощью интерферометра Майкельсона, меняя разности хода, то классическая оптика требует, чтобы интерференционные полосы появлялись в том случае, если величина $c\tau$ содержится в разности хода двух отдельных цугов четное целое число раз; эти полосы должны исчезать для разностей хода, содержащих величину $c\tau$ нечетное целое число раз.

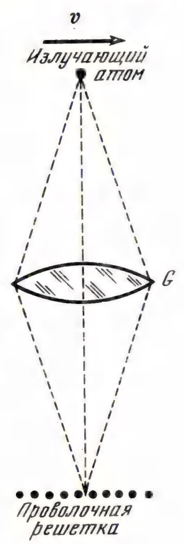


Рис. 2.

Если представления классической теории испускания света в основном правильны, то цуг волн описанного выше типа будет создаваться излучением атома в каналовых лучах в установке, схема которой приведена на рис. 2. Отчетливое изображение отдельного атома из пучка каналовых лучей, движущегося со скоростью v в направлении стрелки, создается линзой G в плоскости проволочной решетки, причем толщина каждой проволочки и промежуток между ними составляют около 0,10 *мм*. Свет, прошедший через решетку, собирается другой линзой в параллельный пучок и затем исследуется на интерферометре. Тогда, в соответствии с классической оптикой, должна возникнуть указанная выше картина интерференционных полос в зависимости от разности хода. Для убедительности опыта необходимо, чтобы изображения всех частиц, образующих каналовые лучи, располагались достаточно точно в плоскости проволочной решетки и чтобы размер изображения не превосходил 0,1 *мм*. Если мы обозначим через Δ толщину проволочки или промежуток между ними, то длина отдель-

ного цуга волн будет равна $c(\Delta/v)$, что для наиболее быстрых водородных каналовых лучей, исследованных Руппом (30 000 *в*), составляет 6 *см*. Поскольку при разности хода 16 *см* Рупп еще наблюдал интерференционные полосы, то достигнутая этим автором точность будет вполне достаточной для предлагаемого опыта.

Если опыт даст отрицательный результат (или если присутствие решетки не будет оказывать влияния на интерференционные полосы) и если исключить возможность когерентного излучения разными атомами каналовых лучей, то опыт покажет, что способность излучения к интерференции не имеет ничего общего с собственным периодом излучающего атома.

Берлин, 16 марта 1926 г.

В этой работе поставлен вопрос о том, как происходит процесс излучения: мгновенно, согласно корпускулярной теории, или занимает некоторый промежуток времени, как это требует волновая теория. Хотя Эйнштейн склоняется к первому предположению, в следующей статье (статья 67) он под влиянием опытов Руппа приходит к противоположному выводу. (Достоверность опытов Руппа впоследствии подвергалась серьезным сомнениям.)

Эти сомнения были им изложены в более популярной форме в докладе, прочитанном в Берлинском университете 23 февраля 1927 г. Так как текст доклада не был опубликован, в настоящем издании помещено его краткое изложение (статья 68). В докладе, сделанном 4 ноября 1931 г. (статья 71), Эйнштейн на основе соотношения неопределенностей доказывает невозможность одновременного измерения момента времени акта излучения и его энергии.

67

ОБ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ СВОЙСТВАХ СВЕТА, ИСПУСКАЕМОГО КАНАЛОВЫМИ ЛУЧАМИ *

До сих пор я полагал, что опыты со светом, испускаемым каналовыми лучами, могут дать результаты, не согласующиеся с результатами классической волновой теории [1]. Ниже я хочу привести простые соображения, почти исключающие возможность несостоятельности классической волновой теории в рассматриваемой области явлений. Эти соображения представляют определенный интерес также потому, что они позволяют легко предсказывать ожидаемые интерференционные явления. В излагаемых далее рассуждениях волновая теория используется лишь в той степени, в какой она хорошо подтверждена на опыте.

Я буду исходить из следующего утверждения, в правильности которого едва ли можно сомневаться: протяженный однородный покоящийся источник света с точки зрения оптики всегда можно заменить на равный ему, параллельно сдвинутый покоящийся источник света. Конечно, это положение соответствует действительности лишь в той мере, в какой размеры источника света не сказываются на опыте. Его справедливость проявляется, например, в том, что интерференционные явления в тонких пленках совершенно не зависят от расстояния источника света до интерференционного прибора.

Рассмотрим теперь однородный каналовый луч в пустоте. В системе координат K', движущейся вместе с частицей, она представляет собой покоящийся источник света. В экспериментальной установке, впервые построенной Вином для изучения ослабления свечения каналовых лучей

* *Über die Interferenzeigenschaften des durch Kanalstrahlen emittierten Lichtes.* Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1926, 334—340. (Доложено 8 июля 1926 г.)

[1] Ср., например, мою заметку «Предложение опыта, касающегося природы элементарного процесса излучения». Naturwiss., 1926, **14**, 300—301. (Статья 66).

(вследствие ослабления вдоль каналового луча), такой источник света не является однородным; однако для интерференционных свойств испускаемого света это несущественно. В соответствии со сделанным выше утверждением этот источник света, покоящийся относительно K', можно заменить параллельно сдвинутым, тоже покоящимся в системе K', источником. В «покоящейся» системе координат K это означает, что мы можем сдвигать каналовый луч параллельно самому себе, не оказывая влияния на испускаемый им свет. Но отсюда следует также, что каналовый луч по своим оптическим свойствам можно мысленно заменить бесконечно удаленным лучом той же природы и той же скорости.

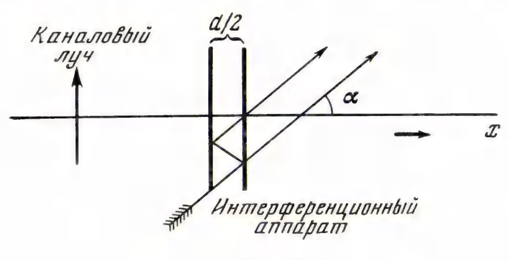


Рис. 1.

Это позволяет нам легко предсказывать интерференционные свойства света, испускаемого каналовым лучом, так как свет от бесконечно удаленного каналового луча, посылаемый в расположенную на конечном расстоянии оптическую систему, можно, очевидно, заменить светом системы непрерывно распределенных *покоящихся* источников соответствующего цвета.

Предположим, что рассматриваемый каналовый луч параллелен оси Y некоторой системы координат. Мысленно заменим его лучом, пересекающим ось X в отрицательной бесконечности, и ограничимся направлениями распространения, почти параллельными плоскости XY. Если собственная частота частицы каналового луча равна ν_0, то свет, испускаемый под углом α к оси X, в первом приближении имеет частоту $\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c} \sin \alpha\right)$. Мы можем проводить вычисления так, как будто источники света, соответствующие углу α, покоятся в бесконечности и обладают частотой ν. Кроме того, интенсивность света можно считать не зависящей от α, если ограничиваться малыми углами α, что мы и будем делать.

Тем самым всякая задача дифракции сводится к задаче дифракции с покоящимися источниками света. Теперь в общих чертах обсудим некоторые подобные задачи. Пусть интерференционный прибор образован двумя полупрозрачными параллельными плоскими зеркалами, расстояние между которыми равно $d/2$. Предположим, что наблюдения проводятся визуально или с помощью установленного на бесконечность телескопа (см. рис. 1). Формально это связано с тем, что без оптических приборов позади интерференционного прибора мы наблюдаем возбуждение в плоскости, расположенной в бесконечности ($x = \infty$) перпендикулярно оси X.

Случай 1. Между каналовым лучом и интерференционным аппаратом не ставится ничего, что может отклонять свет.

Разность фаз между двумя лучами наибольшей интенсивности для угла α составляет

$$\frac{d\cos\alpha}{\lambda_0\left(1-\frac{v}{c}\sin\alpha\right)},$$

если каналовые лучи и отражающие плоскости будут точно перпендикулярны оси X. Для достаточно малых α это равно

$$\frac{d}{\lambda_0}\left[1-\frac{1}{2}\left(\alpha-\frac{v}{c}\right)^2\right].$$

Таким образом, движение частицы каналового луча приводит просто к сдвигу интерференционной картины на угол $+(v/c)$. Это дает нам удобный метод измерения скорости каналового луча.

Так же просто рассматривается случай, когда между каналовым лучом и интерференционным прибором помещается оптическая система, эквивалентная установленному на бесконечность телескопу и увеличивающая угол в z раз. В этом случае угловое смещение интерференционной картины будет в $1/z$ раз больше, чем в предыдущем.

Случай 2. Между каналовым лучом и интерференционным аппаратом помещена линза или система линз с фокусным расстоянием f.

Линза или система линз дает перпендикулярно оси X изображение фиктивного каналового луча, удаленного в бесконечность, эквивалентное покоящемуся источнику света. Ординате y этого изображения соответствует длина волны $\lambda_0\left(1-\frac{v}{c}\alpha\right)$, причем $\alpha=y/f$, и, значит, длина волны $\lambda_0\left(1-\frac{v}{c}\frac{y}{f}\right)$. Действие двух зеркал можно учесть, полагая, что этот источник света при отражении раздваивается; получаемое таким образом второе изображение находится на расстоянии $-d$ по оси абсцисс от первого, так что каждая пара точек источников света с одинаковой ординатой y будет когерентной.

Если оба эти источника были бы монохроматическими, то все соответственные пары точек давали бы в бесконечности одну и ту же интерференционную картину. Ведь для этого требуется только, чтобы точки всех пар имели одинаковые расстояния, *измеренные в длинах волн.* Так как это не имеет места, то в бесконечности не может возникнуть отчетливой интерференционной картины.

Полная интерференция вызывается тем, что при отражении от интерференционных зеркал получаются изображения, наклоненные друг к другу под углом β в соответствии со схемой на рис. 2. Угол β определяется

условием, что $\dfrac{d-\beta y}{\lambda_0\left(1-\frac{v}{c}\frac{y}{f}\right)}$ не зависит от y. Таким образом, должно выполняться равенство $\beta=\frac{v}{c}\frac{d}{f}$. Такой поворот отраженного виртуального источника света вокруг точки пересечения с осью X можно осуществить, наклоняя отражающие плоскости под углом $\beta/2$ друг к другу. Чтобы поворот отраженной картины происходил вокруг точки ее пересечения с осью X, необходимо во всяком случае, чтобы эта точка лежала на отражающей поверхности, повернутой на угол $\beta/2$.

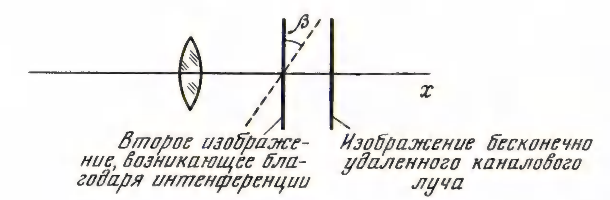


Рис. 2.

Лучше всего этот результат можно проверить с помощью интерферометра Майкельсона. Схема опыта могла бы быть такой (см. рис. 3).

Линза L поставлена так, что бесконечно удаленный предмет (над зеркалом S_0) она изображает в плоскости отражения S_1. Зеркала S_1 и S_2 установлены так, что в сфокусированном на бесконечность телескопе F видны интерференционные кольца, если применяется покоящийся источник света. Пусть l—оптическая разность хода[2]. Применим теперь в качестве источника света каналовый луч K. Тогда интерференционные кольца исчезнут. Однако они должны появиться снова, если зеркало S_1 повернуть вокруг A по стрелке на угол $\beta/2$.

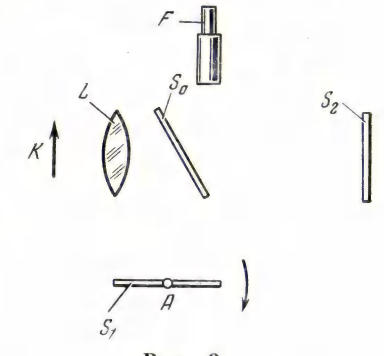


Рис. 3.

Разумеется, этот результат нуждается в экспериментальной проверке, хотя приведенное выше рассмотрение уже говорит о большой вероятности его существования. Значение этого результата теории света видно из следующего рассуждения. Результат остается справедливым и тогда, когда удаление каналового луча K от линзы равно фокусному расстоянию последней; в этом случае он допускает особенно наглядное истолкование. В телескопе F могут интерферировать

[2] Пусть l будет положительна, если зеркало S_1 расположено дальше зеркала S_2.

только те части цуга волн, которые встречаются одновременне и в одинаковом направлении. Но эти волны выходят из луча K (вследствие наклона S_1) из двух точек, расстояние между которыми равно $f\beta$, или v/cd. Поэтому едва ли можно сомневаться в том, что они испускаются *в разные моменты времени* одной частицей, движущейся со скоростью v. Отсюда следовало бы заключить, что поле, определяющее интерференцию, не может быть создано мгновенно, как это утверждается квантовой теорией; напротив, для получения интерференционного поля, по-видимому, остается справедливой волновая теория, что соответствует толкованию Бора и Гейзенберга [3].

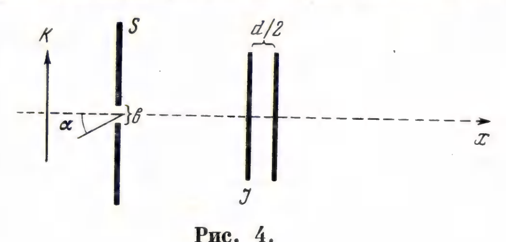


Рис. 4.

Случай 3. Между каналовым лучом и интерференционным аппаратом помещена щель или решетка.

Случай, когда каналовые лучи проходят мимо щели шириной b, первым привлек мое внимание к рассматриваемой здесь проблеме. Представим себе частицу каналовых лучей, проходящую мимо щели b непосредственно за перегородкой S (см. рис. 4). Время прохождения равно b/v, а длина цуга волн, проходящего через перегородку, согласно волновой теории, равна $b(c/v)$. Если интерференционный аппарат создает разность хода d, равную или большую $b(c/v)$, то не должно наблюдаться никакой интерференции. Однако в правильности этого заключения я сомневался, так как на основе квантовой теории я предполагал, что свет, испускаемый каналовыми лучами в элементарных актах в определенном направлении, должен быть строго монохроматическим. Я думал, что свойства испускаемого света не могут определяться тем, что элементарный акт излучения происходит в щели шириной b, поскольку полагал, что и возникновение волнового поля также надо сводить к мгновенному акту. То, что это несовместимо с основным предположением данной работы, было раньше показано на примере случая 2. Здесь это можно показать еще более отчетливо.

[3] В особенности нельзя согласиться с тем, что квантовый процесс излучения, энергетически определяемый положением, временем, направлением и величиной энергии, определяется этими величинами также и в своих *геометрических* характеристиках. Приемлемым в толковании Бора, Крамерса и Слэтера, по-видимому, является только то, что эти авторы хотели бы отказаться от строгого выполнения законов сохранения. (Речь идет об известной статье: N. Bohr, H. A. Kramers, J. C. Slater. Phil. Mag., 1924, 47, 785; Zs. Phys. 1924, 69, 24, в которой авторы выдвинули гипотезу о несохранении энергии в элементарных процессах. — *Ред.*)

Возникает вопрос о свойствах света, достигшего оси из бесконечно удаленной точки, в зависимости от разности хода d. Чтобы ответить на него, снова мысленно отодвинем каналовый луч в бесконечность и заменим его покоящимися источниками света с частотой $\nu_0(1+\frac{v}{c}\alpha)$, учитывая при этом дифракцию на щели. Предположим, что щель широкая, но не бесконечно широкая по сравнению с длиной волны λ_0. Согласно теории дифракции интенсивность света, отклонившегося вследствие дифракции в положительном направлении оси X при угле падения α, пропорциональна величине

$$\left[\frac{\sin\left(\frac{\pi b}{\lambda}\alpha\right)}{\left(\frac{\pi b}{\lambda}\alpha\right)}\right]^2.$$

В этом выражении, не внося существенной ошибки, λ можно заменить на λ_0. Однако необходимо учитывать, что замена λ на λ_0 оказывает сильное влияние на результат интерференционного процесса с разностью хода d. Монохроматический свет, прошедший через интерференционный прибор в перпендикулярном направлении, за прибором имеет интенсивность, пропорциональную величине

$$\cos^2\frac{\pi d}{\lambda}.$$

В этом выражении существенна зависимость величины λ от α. Зависимость от d интенсивности света, достигшего $x=\infty$, в соответствии со сказанным определяется интегралом

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2\left(\frac{\pi b}{\lambda_0}\alpha\right)}{\left(\frac{\pi b}{\lambda_0}\alpha\right)^2}\cos^2\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)d\alpha,$$

причем

$$\lambda=\lambda_0\left(1-\frac{v}{c}\alpha\right).$$

Если отвлечься от несущественного постоянного множителя, вычисление интеграла дает

$$1+\left(1-\frac{d}{b}\frac{v}{c}\right)\cos\frac{\pi d}{\lambda_0}$$

или 1, в зависимости от того, выполняется неравенство $d<\frac{2bc}{v}$ или неравенство $d>\frac{2bc}{v}$.

Таким образом, в последнем случае нельзя увидеть никаких интерференционных полос. В первом же случае относительная величина интерферирующей части излучения дается линейной функцией

$$1-\frac{v}{bc}d.$$

Следовательно, относительная интерференция с увеличением разности хода линейно спадает до нуля. Этот результат основывается главным образом на результате теории дифракции на щели.

Если наше утверждение о том, что параллельный сдвиг источника света не сказывается на явлении интерференции, правильно, то в противоположность моему первоначальному ожиданию этот результат будет справедливым и при излучении каналовыми частицами, проходящими непосредственно за щелью.

Я покажу теперь, что этот результат точно соответствует волновой теории, согласно которой частица каналовых лучей испускает свет как осциллятор Герца. В соответствии с этой теорией отдельная частица каналовых лучей, проходя мимо щели, испускает через нее цуг волн с частотой ν_0 в положительном направлении оси X. Продолжительность процесса испускания равна b/v. Интерференционный прибор создает из этого цуга волн два цуга с одинаковой амплитудой, разделенных во времени интервалом d/c. Значит, оба цуга волн интерферируют в рассматриваемом месте только в течение времени $\frac{b}{v}-\frac{d}{v}$ и только для таких малых d, когда эта величина положительна. В этом случае интеграл по времени от квадрата возбуждения в некоторой точке оси X пропорционален

$$2\int\limits_0^{d/c}\cos^2(2\pi\nu_0 t)\,dt+\int\limits_0^{\frac{b}{v}-\frac{d}{v}}\left[\cos(2\pi\nu_0 t)+\cos\left\{2\pi\nu_0\left(t-\frac{d}{c}\right)\right\}\right]^2dt.$$

Так как это выражение пропорционально полной интенсивности света в рассматриваемой точке, то при вычислении интеграла мы получаем с точностью до несущественного множителя опять значение

$$1+\left(1-\frac{d}{b}\frac{v}{c}\right)\cos\left(\pi\frac{d}{\lambda_0}\right),$$

что полностью совпадает с приведенным выше результатом.

При аналогичном исследовании правильной решетки вместо монотонного линейного спада получилось бы периодическое линейное уменьшение и нарастание интенсивности интерференции. Если b/d означает толщину штрихов решетки, а также расстояние между штрихами, то разности

хода для наибольшей и наименьшей способности к интерференции определяются уравнениями

$$d_{\text{макс.}} = 2n\frac{bc}{v}, \qquad d_{\text{мин.}} = (2n+1)\frac{bc}{v},$$

где n — целое положительное число (включая нуль).

Результат. Если утверждение о том, что параллельное смещение протяженного источника света не влияет на интерференцию, правильно, то интерференционные явления, наблюдаемые с однородными каналовыми лучами, происходят в соответствии с классической теорией испускания света, т. е. так, как если бы частицы каналовых лучей были осцилляторами Герца. В этом случае проявления квантовой структуры света ожидать не следует.

Дополнение

Изложенная выше работа написана 26 мая и послужила Е. Руппу путеводной нитью для опытов, описанных в статье [4], следующей за данной работой. Эти опыты полностью подтвердили результаты теории.

Опыт, предложенный Эйнштейном, и его критика Н. Бором обсуждались в 1933 г. Л. И. Мандельштамом в лекциях по избранным вопросам оптики (см. Л. И. Мандельштам. Полное собрание трудов, т. V. М., 1950, лекции 1, 8 и 9.). Существо возражений сводится к тому, что обе точки зрения — квантовая и волновая — приводят, при последовательном их развитии, к одинаковым результатам.

[4] E. Rupp. Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1926, 341.— *Прим. ред.*

1927

68

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СООБРАЖЕНИЯ К ВОПРОСУ О ВОЗНИКНОВЕНИИ СВЕТА *

Теория света в последние десятилетия столкнулась со многими трудностями, пока еще непреодоленными. Мы не очень далеко продвинулись в понимании этих вопросов, но подробное обсуждение их в более широкой аудитории представляется все же оправданным, учитывая некоторые новые важные результаты.

В конце прошлого столетия казалось, что электромагнитная волновая теория Максвелла позволяет полностью понять процесс возникновения света и что эта теория справедлива также для явлений поглощения и испускания света. Затем, 27 лет назад Планк своей теорией излучения, как выразился Эйнштейн, посадил физикам в ухо большую блоху, которая, впрочем, была сначала еще маленькой, так что многие не замечали ее. Планк нашел, что необходимо ввести новую физическую величину, чтобы, решая проблему излучения, получить разумную формулу для плотности излучения; это и была знаменитая величина h. В природе эта величина играет весьма реальную роль, так как излучение возникает или исчезает только в виде квантов величиной $h\nu$. Когда мы ударяем в колокол, то он звучит тем сильнее, чем сильнее удар; он приобретает бо́льшую или меньшую энергию. В процессе же излучения все не так: к светящемуся объекту энергию можно подводить не любыми порциями, а только не менее одного кванта; только целое число этих квантов поглощается или испускается объектом, способным светиться. Это было также доказано прямым опытом Франка и Герца. Формула излучения Планка ведет к тому, что процессы испускания и поглощения света не могут происходить так, как это предполагалось в соответствии с волновой теорией. Согласно кванто-

* *Theoretisches und Experimentelles zur Frage der Lichtentstehung.* Zs. angew. Chemie, 1927, 40, 546. (Изложение доклада на собрании Физико-математического рабочего сообщества в Берлинском университете 23 февраля 1927 г.— *Прим. ред.*)

вой теории процесс излучения содержит в себе нечто внезапное, скачкообразное. В последние годы для подтверждения теоретических выводов были получены веские доказательства, например, так называемый эффект Комптона, предсказанный сначала теоретически Дебаем и Комптоном и подтвержденный Комптоном на опыте. Эффект Комптона, в котором частота света при его рассеянии на электронах сдвигается к красному концу спектра, с точки зрения классической волновой теории понять невозможно [1]. Новые экспериментальные исследования, проведенные Боте в области эффекта Комптона, также говорят о том, что свет имеет дискретный и, стало быть, корпускулярный характер. Однако другие свойства света — его геометрические свойства и интерференционные явления — не могут быть объяснены квантовой теорией, и проблема принципиального характера, с которой мы встречаемся теперь в области световых явлений, заключается в том, чтобы показать, что истинная сущность света описывается корпускулярной теорией, или что правильна волновая теория, а квантовый характер является лишь кажущимся, или же, наконец, что сущности света способствуют обе теории и что свет обладает как квантовыми, так и волновыми свойствами.

Теперь стараются найти синтез обеих теорий, однако пока это сформулировать математически не удалось. Последние достижения в физике света достигнуты благодаря тому, что мы снова отошли от корпускулярной теории и сделали шаг, обратный тому, который привел от волновой теории к корпускулярной (Эйнштейн указывает здесь на работы де Бройля и Шредингера). Эйнштейн старается придумать такие опыты, которые позволят нам решить, в какой мере пригодна корпускулярная и в какой — волновая теория света. Наиболее неприятный конфликт между двумя представлениями о сущности света заключается в следующем. Согласно корпускулярному представлению процесс испускания и поглощения должен быть мгновенным, т. е. время его очень мало по сравнению с периодом светового колебания. По волновой же теории, как она воплощена в электродинамике, испускание света — длительный процесс, т. е. если атом излучает спектральную линию, то для создания волны необходимы сотни тысяч или миллионы колебаний. Сегодня энергетические свойства излучения можно объяснить не иначе, как квантовым представлением. С другой стороны, интерференционные явления света можно объяснить только в том случае, если процесс излучения происходит в течение более длительного времени. Эйнштейном предложены опыты для доказательства того, что упорядоченность света, проявляющаяся в интерференционных явлениях, связана с его волновой природой; нельзя предполагать, что излучающие частицы испускают в пространство совершенно неупорядоченные кванты,

[1] Ср. статью 58.— *Прим. ред.*

а упорядоченность возникает потом под влиянием каких-то пока еще неизвестных упорядочивающих свойств пространства. Эти опыты должны показать, что интерференционные явления действительно говорят в пользу волновой теории. В институте профессора Ленарда в Гейдельберге д-ром Руппом были выполнены обстоятельные опыты, подтвердившие, что интерференция и испускание света являются процессами, требующими времени.

В заключение Эйнштейн указал, что при объяснении световых явлений надо резко разграничивать энергетические свойства и явления, относящиеся к геометрическим свойствам. Природа не требует от нас выбора между квантовой и волновой теорией, а требует только синтеза обеих теорий, что физиками пока еще не достигнуто.

1928

69

ЗАМЕЧАНИЕ О КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ*

ВЫСТУПЛЕНИЕ В ДИСКУССИИ НА 5-м СОЛЬВЕЕВСКОМ КОНГРЕССЕ

Я должен принести извинения, что выступаю в дискуссии, не внеся существенного вклада в развитие квантовой механики. Все же я хотел бы сделать несколько общих замечаний.

К квантовой теории можно подходить с двух точек зрения, по-разному оценивающих область применимости теории. Именно эти точки зрения я и хотел бы рассмотреть на простом примере.

Пусть S — экран, в котором проделано небольшое отверстие O (см. рис. 1), и пусть P — фотопленка, имеющая форму полусферы большого радиуса. Предположим, что электроны падают на экран S в направлении, указанном стрелками. Часть этих электронов пройдет через отверстие O. Так как отверстие мало, а электроны обладают скоростью, они равномерно распределяются по всем направлениям и воздействуют на пленку.

Общим для обеих точек зрения на квантовую теорию является описание процесса как волн де Бройля, почти нормально падающих на экран S и испытывающих дифракцию на отверстии O. По другую сторону отверстия O возникают сферические волны, достигающие пленки P. Их интенсивность на поверхности P определяет меру волн, дошедших до рассматриваемого участка пленки.

Теперь мы можем охарактеризовать обе точки зрения.

1. *Первая точка зрения.* Волны де Бройля — Шредингера соответствуют не одному электрону, а облаку электронов, распределенному в

* *Electrons et photons.* Rapports et discussions du cinquieme Conseil de physique-Bruxelles du 24 au 29 octobre 1927 sous les auspices de l'Institut International de physique Solvay, p. 253—256. Paris, Gautier-Villars et C^ie^, editeurs 1928.

пространстве. Квантовая теория ничего не говорит об отдельных процессах. Она дает информацию лишь относительно бесконечного множества элементарных процессов.

2. *Вторая точка зрения.* Квантовая теория претендует на полное описание отдельных процессов. Каждая частица, падающая на экран, не характеризуется положением и скоростью, а описывается пакетом волн де Бройля — Шредингера, имеющим малую протяженность и малый разброс по направлениям. Этот волновой пакет дифрагирует и после дифракции его части попадают на пленку P.

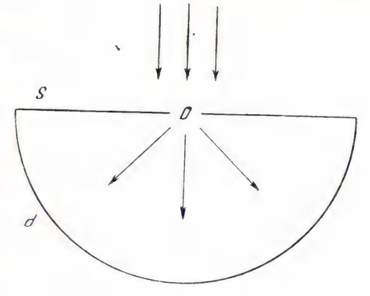


Рис. 1.

Согласно первой, чисто статистической точке зрения, $|\psi|^2$ выражает вероятность того, что в рассматриваемом участке пространства, например, в том месте, где находится пленка, имеется *одна* из частиц электронного облака.

Согласно второй точке зрения, $|\psi|^2$ выражает вероятность того, что *определенная* частица в рассматриваемый момент времени находится в заданном месте (например, там, где расположена пленка). Теория, таким образом, рассматривает отдельные процессы и претендует на полное описание всех фактов и закономерностей.

Вторая точка зрения гораздо радикальнее первой в том смысле, что она содержит все результаты, которые получаются в теории, основанной на первой точке зрения; в то же время обратное утверждение неверно. Только в силу второй точки зрения из теории следует, что законы сохранения выполняются и для элементарных процессов. Только в силу второй точки зрения теория сумела объяснить результат эксперимента Гейгера и Бете. Только она позволила объяснить, почему в камере Вильсона капельки, образующиеся при пролете α-частицы, располагаются почти вдоль прямых.

Все же я не могу не высказать некоторые возражения против второй точки зрения. Рассеянные волны, достигшие пленки P, не имеют никакого избранного направления. Если считать, что $|\psi|^2$ задает просто вероятность пребывания некоторой частицы в данный момент времени на рассматриваемом участке пленки, то отсюда бы следовало, что *один и тот же* элементарный процесс оказывает действие в *двух или многих* местах пленки. Однако интерпретация, согласно которой $|\psi|^2$ выражает вероятность того, что *определенная* частица находится во вполне определенном месте, предполагает совершенно особый механизм действия на расстоянии, не позволяющий волнам, непрерывно распределенным в пространстве, оказывать свое действие одновременно в *двух* участках пленки.

Я считаю, что это возражение не снимается тем, что волна Шредингера описывает не только процесс распространения, но и позволяет указывать положение частицы во время этого процесса. Думаю, что у де Бройля были основания для попыток в этом направлении. Если оперировать только с волнами Шредингера, то вторая интерпретация $|\psi|^2$, насколько я понимаю, приводит к противоречию с постулатом относительности.

Я хотел бы еще кратко указать на два обстоятельства, свидетельствующие против второй точки зрения. Эта точка зрения тесно связана с многомерным представлением (конфигурационное пространство), ибо только такой способ представления делает возможной интерпретацию $|\psi|^2$, отвечающую второй точке зрения. Мне кажется, что против такого представления имеются принципиальные возражения. В самом деле, в таком представлении двум конфигурациям одной системы, отличающимся лишь перестановкой двух одинаковых частиц, отвечают две различные точки (конфигурационного пространства), что не согласуется с новыми результатами статистики. Кроме того, своеобразие сил, действующих лишь на малых пространственных расстояниях, выражается в конфигурационном пространстве менее естественно, чем в пространстве трех или четырех измерений.

24—29 октября 1927 года на 5-м Сольвеевском конгрессе состоялась дискуссия по основам квантовой механики. В трудах конгресса сохранилось только выступление Эйнштейна в прениях по докладу Н. Бора «Квантовый постулат и новое развитие атомистики». Споры Эйнштейна с Бором (в которых принимал участие П. Эренфест) сыграли большую роль в понимании законов квантовой механики.

Дискуссия по основам квантовой механики подробно описана в статье Бора, помещенной в сборнике «Albert Einstein: Philosopher, Scientist», ed by. P. A. Schilpp, N. Y., 1951. Ее перевод помещен в журнале «Успехи физических наук», 1958, т. 66, стр. 571, а также в сборнике: Н. Бор. Атомная физика и человеческое познание. М., 1961, стр. 51.

70

ПОЗНАНИЕ ПРОШЛОГО И БУДУЩЕГО В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ*

(Совместно с Р. Толменом и Б. Подольским)

Известно, что законы квантовой механики ограничивают возможности точного предсказания будущей траектории частицы. Тем не менее иногда предполагается, что квантовая механика допускает точное описание траектории частицы в прошлом.

В настоящей заметке мы обсудим простой мысленный эксперимент, который покажет, что возможность описания траектории одной частицы в прошлом должна привести к таким предсказаниям относительно будущего поведения второй частицы, которые не допускает квантовая механика. Отсюда будет сделан вывод о том, что законы квантовой механики на самом деле включают в себя неопределенность в описании событий прошлого, которая аналогична неопределенности в предсказании событий будущего. Для рассматриваемого случая будет также показано, что эта неопределенность в описании прошлого возникает из-за ограниченности знаний, которые могут быть получены при измерении импульса.

Рассмотрим изображенный на рис. 1 небольшой ящик B, содержащий некоторое количество одинаковых термически возбужденных частиц и снабженный двумя маленькими отверстиями, которые закрываются шторкой S. Шторка устроена так, что может автоматически открываться на короткое время и затем снова закрываться; число частиц в ящике выбрано таким, что могут осуществляться случаи, когда одна частица покидает ящик и движется на прямом отрезке SO, а вторая частица, благодаря упругому отражению от эллипсоидального отражателя R, движется по более длинному пути SRO. Для определения полной энергии вылетевших частиц ящик точно взвешивают до и после того, как шторка открывается; наблюдатель в точке O снабжен средствами для наблюдения — часами для

* *Knowledge of Past and Future in Quantum Mechanics.* (With R. C. Tolman and B. Podolsky.) Phys. Rev., 1931, 37, 780—781.

измерения времени прихода частиц и неким прибором для измерения импульса. Кроме того, расстояния SO и SRO предварительно точно измеряются, причем расстояние SO достаточно велико, чтобы ход часов в точке O не возмущался гравитационными эффектами, связанными со взвешиванием ящика, а расстояние SRO очень велико, чтобы сделать возможным точное повторное взвешивание ящика до прихода второй частицы.

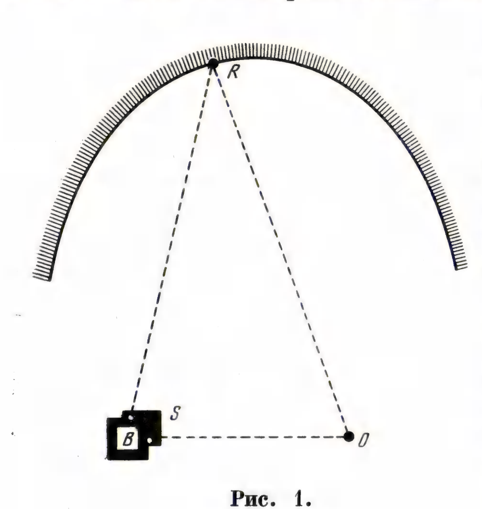


Рис. 1.

Предположим теперь, что наблюдатель в точке O измеряет импульс первой частицы, пока она движется по пути SO, и затем измеряет время ее прихода. Конечно, последнее измерение, выполненное, например, с помощью рассеяния гамма-луча, изменит импульс неизвестным образом. Тем не менее, зная импульс частицы в прошлом и, следовательно, также ее прошлую скорость и энергию, оказалось бы возможным рассчитать, исходя из известного времени прихода первой частицы, время, когда должна была открыться шторка, а из известной потери содержавшейся в ящике энергии при открывании шторки вычислить энергию и скорость второй частицы. Далее, оказалось бы возможным предсказать заранее как энергию, так и время прихода второй частицы — парадоксальный результат, поскольку энергия и время являются величинами, которые в квантовой механике не коммутируют.

Объяснение кажущегося парадокса заключается в том, что движение первой частицы в прошлом не может быть точно определено, как предполагалось вначале. Действительно, мы вынуждены прийти к заключению, что не существует метода измерения импульса частицы, не изменяющего его величины. Например, анализ наблюдения с помощью эффекта Допплера в инфракрасном свете, отраженном от приближающейся частицы, показывает, что хотя он и позволяет определить импульс частицы как до, так и после столкновения со световым квантом, но оставляет неопределенным момент времени, когда происходит столкновение с квантом. Таким образом, хотя скорость первой частицы в нашем примере и можно было бы определить как до, так и после взаимодействия с инфракрасным светом точное же положение на пути SO, в котором происходит изменение скорости, определить невозможно (последнее необходимо для того, чтобы получить точное время, когда была открыта шторка).

Отсюда следует сделать вывод, что принципы квантовой механики должны включать неопределенность в описании событий прошлого, которая аналогична неопределенности в предсказании событий будущего. Нужно также отметить, что хотя и возможно измерить импульс частицы и такое измерение дополнить измерением положения, однако это не даст достаточной информации для полного восстановления ее траектории в прошлом, поскольку было показано, что не существует метода, который позволял бы измерять импульс частицы, не изменяя его величины. Наконец, особенно интересно отметить удивительное следствие, заключающееся в том, что законы квантовой механики фактически накладывают ограничения на локализацию во времени макроскопических явлений, таких, как открывание и закрывание шторки.

71

О СООТНОШЕНИИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ *

Открытое Гейзенбергом [1] соотношение неопределенностей утверждает, что координату и скорость частицы определить с одинаковой точностью невозможно и что точно можно определить только одну из этих двух величин — координату или скорость. Чем точнее определяется одна величина, тем менее точной будет другая. Представим себе ящик с автоматически открывающимся и закрывающимся клапаном, причем на ящике имеются еще часы; при открывании клапана из ящика выходит луч монохроматического света, представляющий собой цуг из примерно 100 длин волн, который отражается от зеркала, расположенного на известном расстоянии (в несколько световых лет), и затем возвращается к месту наблюдения. Энергию (цвет) выходящего света можно определить путем взвешивания ящика до и после выхода из него цуга волн, время выхода определяется по часам. На примере этого в высшей степени остроумного мысленного эксперимента Эйнштейн показывает, что с помощью измерений в месте наблюдения невозможно предсказать одновременно цвет и время прибытия света. Только *одно* измерение — времени *или* цвета — можно произвести точно, и притом, по Эйнштейну, сразу после выхода света из ящика можно решить, какое из этих двух измерений мы хотим произвести. Американский физик Толмен обобщил этот мысленный эксперимент таким образом, что и для прошедшего точно можно делать только одно из этих двух высказываний.

Этот доклад особенно интересен в связи со статьями 66 и 67 (и докладом — статья 68), в которых Эйнштейн обсуждал тот же вопрос с совсем других — классических — позиций.

---

* *Über die Unbestimmtheitsrelation.* Zs. angew. Chemie, 1932, 45, 23. (Сокращенное изложение доклада на Физическом коллоквиуме в Берлине 4 ноября 1931 г.— *Прим. ред.*)

[1] Ср. W. Heisenberg. Zs. angew. Chemie, 1930, 43, 853.

72

ПОЛУВЕКТОРЫ И СПИНОРЫ *

(Совместно с В. Майером)

При всем том громадном значении, которое приобрело в молекулярной физике понятие спинора, введенное Паули и Дираком, нельзя утверждать, что математический анализ этих понятий уже сейчас удовлетворяет нашим требованиям. Поэтому П. Эренфест и один из нас энергично настаивали на том, чтобы сосредоточить усилия для восполнения этого пробела. Эти усилия привели к результатам, которые, по нашему мнению, удовлетворяют всем требованиям ясности и естественности и не содержат непрозрачных искусственных приемов. При этом оказалось необходимым, как будет показано в дальнейшем, ввести величины нового рода — «полувекторы», которые содержат в себе спиноры, но обладают гораздо более прозрачными трансформационными свойствами. В предлагаемой работе мы сознательно ограничились изложением чисто формальных связей, чтобы продемонстрировать математический формализм во всей его чистоте.

Существо проводимых в этой работе рассуждений может быть изложено следующим образом. Каждое вещественное преобразование Лоренца $\mathfrak{D}$ может быть однозначно разложено на два специальных преобразования Лоренца $\mathfrak{B}$ и $\mathfrak{C}$, коэффициенты преобразования которых b_k^i и c_k^i являются комплексно сопряженными, причем преобразования $\mathfrak{B}$ и $\mathfrak{C}$ образуют группы ($\mathfrak{B}$) и ($\mathfrak{C}$), изоморфные группе преобразований Лоренца ($\mathfrak{D}$). Полувекторы представляют собой величины с четырьмя комплексными компонентами, которые при каждом преобразовании Лоренца подвергаются соответствующему $\mathfrak{B}$- или $\mathfrak{C}$-преобразованию. Имеется специальный полувектор, который характеризуется известными условиями симметрии и имеет только две (вместо четырех) *независимые друг от друга* (комплексные) компоненты. Это обстоятельство позволяет ввести величины только с двумя (комплексными) компонентами, а именно спиноры Дирака.

---

* *Semivektoren und Spinoren.* (Mit W. Mayer). Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss. Phys.-math. Kl. 1932, 522—550. (Доложено 10 ноября 1932 г.)

§ 1. Вращение и преобразование Лоренца

Введем в пространстве R_4 специальной теории относительности декартовы координаты (не обязательно прямоугольные). Метрический тензор (g_{ik}) имеет постоянные компоненты, которые по отношению к рассматриваемым в дальнейшем преобразованиям (преобразования Лоренца в широком смысле) являются численными инвариантами.

Рассмотрим в выбранной системе координат векторное преобразование:

$$\lambda^{i'} = a^i_k \lambda^k, \tag{1}$$

и назовем его «вращением», если оно «сохраняет длину», т. е. если справедливо равенство:

$$g_{ik}\lambda^{i'}\lambda^{k'} = g_{ik}\lambda^i\lambda^k.$$

Отсюда для коэффициентов a^i_k получаем условие

$$g_{ik}a^i_p a^k_q = g_{pq}. \tag{2}$$

С другой стороны, пусть

$$x^{i'} = \alpha^i_k x^k \tag{3}$$

есть преобразование координат с постоянными коэффициентами α^i_k; для компонент λ^i и, соответственно, g_{ik} справедливы соотношения:

$$\lambda^{i'} = \alpha^i_k \lambda^k, \tag{4}$$

$$g'_{ik}\alpha^i_p \alpha^k_q = g_{pq}. \tag{5}$$

Преобразования (3), оставляющие g_{ik} неизменными, назовем «лоренцовыми преобразованиями». Согласно соотношению (5), матрица (α^i_k) некоторого лоренцова преобразования удовлетворяет условию (2), выведенному для вращения. Это позволяет нам заменить лоренцово преобразование вращением с той же матрицей и изучать вместо лоренцовых преобразований вращения. Целесообразность этого приема состоит в том, что матрица вращения носит тензорный характер.

Каждое высказывание относительно «вращения» (a^i_k) эквивалентно высказыванию о лоренцовом преобразовании (α^i_k) с той же матрицей.

Еще одно замечание о смысле поднятия и опускания индексов (тензорной операции) с помощью матрицы преобразования (α^i_k). Мы хотим показать его на общем примере пространства Римана R_n.

Пусть

$$x'_i = x'_i(x_1, \ldots, x_n) \tag{6}$$

представляет собой точечное преобразование. Для компонент λ^i контравариантного вектора в некоторой точке справедливо соотношение:

$$\lambda^{i'} = \alpha^i_k \lambda^k \qquad \left(\alpha^i_k = \frac{\partial x'_i}{\partial x_k}\right). \tag{7}$$

У величин α^i_k индекс i относится к системе x'_i с метрическим тензором g'_{ik}, а индекс k — к системе x_i с метрическим тензором g_{ik}. Принимая это во внимание, мы можем поднимать и опускать индексы в соотношении (7):

$$\lambda'_i = \alpha_{ik}\lambda^k \qquad (\alpha_{ik} = g'_{ir}\alpha^r_k), \tag{7а}$$

$$\lambda'_i = \alpha^k_i \lambda_k \qquad (\alpha^k_i = g'_{ir} g^{ks} \alpha^r_s), \tag{7б}$$

$$\lambda^{i'} = \alpha^{ik}\lambda_k \qquad (\alpha^{ik} = g^{ks}\alpha^i_s). \tag{7в}$$

Иначе говоря, в соотношении (7) содержатся все правила преобразования компонент вектора (λ), если только принять во внимание правило поднятия и опускания индексов у α^i_k.

Для преобразования Лоренца, естественно, $g'_{ik} \equiv g_{ik}$.

§ 2. Разложение антисимметричного тензора второго ранга в R_4

Хотя рассуждения этих параграфов справедливы для общего пространства Римана R_4, мы ограничимся в основном псевдоэвклидовым пространством специальной теории относительности, которые мы отнесем к прямоугольной системе координат. Тогда метрический тензор (g_{ik}) имеет компоненты

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \tag{8}$$

В пространстве R_4, как известно, имеется ковариантный, антисимметричный по всем индексам тензор четвертого ранга[1]

$$t_{iklm} = \sqrt{g}\,\eta_{iklm}, \tag{9}$$

причем $\eta_{1234} = 1$, $g = |g_{ik}|$, или, в контравариантном представлении,

$$t^{iklm} = \frac{1}{\sqrt{g}}\eta^{iklm}, \qquad (\eta^{iklm} = \eta_{iklm}). \tag{10}$$

При этом для специального выбора системы координат в соответствии с (8) мы полагаем:

$$\sqrt{g} = +i \tag{11}$$

(ограничение чистыми вращениями).

Теперь с каждым антисимметричным тензором второго ранга h_{ik}, который не обязательно будет вещественным, мы можем связать также антисимметричный тензор (h_{ik}^*)

$$\left.\begin{aligned} h^*_{ik} &= \frac{1}{2}\sqrt{g}\,\eta_{iklm}h^{lm} \\ &\text{и, соответственно,} \\ h^{ik*} &= \frac{1}{2\sqrt{g}}\eta^{iklm}h_{lm}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

В более подробной записи это обозначает:

$$h^*_{12} = \sqrt{g}\,h^{34}, \ldots, h^*_{34} = \sqrt{g}\,h^{12}, \tag{12а}$$

$$h^{12*} = \frac{1}{\sqrt{g}}h_{34}, \ldots, \quad h^{34*} = \frac{1}{\sqrt{g}}h_{12}. \tag{12б}$$

....

[1] *Пример.* Если образовать детерминант, то из формул преобразования для g_{ik}, как известно, следует,

$$\sqrt{g'} = \frac{\partial(x_1, x_2, x_3, x_4)}{\partial(x_1', x_2', x_3', x_4')}\sqrt{g}.$$

С другой стороны,

$$t'_{iklm} = \frac{\partial x_p}{\partial x_i'}\frac{\partial x_q}{\partial x_k'}\frac{\partial x_r}{\partial x_l'}\frac{\partial x_s}{\partial x_m'}\sqrt{g}\,\eta_{pqrs} = \sqrt{g}\,\eta_{iklm}\frac{\partial(x_1 \ldots x_4)}{\partial(x_1' \ldots x_4')}.$$

Из обоих равенств следует подлежащее доказательству равенство $t'_{iklm} = \sqrt{g'}\eta_{iklm}$. И далее

$$t^{pqrs} = \sqrt{g}\,g^{pi}g^{qk}g^{rl}g^{sm}\eta_{iklm} = \sqrt{g}\,\frac{1}{g}\eta_{pqrs} = \frac{1}{\sqrt{g}}\eta_{pqrs}.$$

Отсюда следует:

$$(\overset{*}{h}_{ik})^* = h_{ik}. \tag{13}$$

Если существуют такие антисимметричные тензоры h_{ik}, что $\overset{*}{h}_{ik} = \alpha h_{ik}$, то для них, согласно соотношению (13), $\alpha^2 = 1$.

Назовем такой тензор специальным тензором *первого рода* и обозначим его через u_{ik}, если выполняется условие:

$$\overset{*}{u}_{ik} = u_{ik}. \tag{14}$$

Точно так же равенство

$$\overset{*}{v}_{ik} = -v_{ik} \tag{15}$$

должно определять специальный антисимметричный тензор *второго рода*. Во всех последующих выражениях мы будем обозначать тензоры, обладающие этим свойством симметрии, буквами u и v. В подробной записи это означает:

$$u_{12} = \sqrt{g}\, u^{34}, \ldots, \qquad u_{34} = \sqrt{g}\, u^{12}, \tag{14а}$$

$$v_{12} = -\sqrt{g}\, v^{34}, \ldots, \qquad v_{34} = -\sqrt{g}\, v^{12}, \tag{15а}$$

или, при нашем специальном выборе системы координат,

$$u_{12} = -iu^{34}, \ldots, \qquad u_{34} = iu_{12}, \tag{14б}$$

$$v_{12} = iv^{34}, \ldots, \qquad v_{34} = -iv_{12}. \tag{15б}$$

Из соотношений (14), (15) и (12), или также из (14б) и (15б), следует, что v_{ik} является комплексно сопряженным u_{ik}.

Произвольный антисимметричный тензор h_{ik} может быть разложен по схеме:

$$h_{ik} = \frac{1}{2}(h_{ik} + \overset{*}{h}_{ik}) + \frac{1}{2}(h_{ik} - \overset{*}{h}_{ik}). \tag{16}$$

Здесь $h_{ik} + \overset{*}{h}_{ik}$ является u_{ik}-тензором, а $h_{ik} - \overset{*}{h}_{ik}$ — v_{ik}-тензором, так что равенство (16) представляет собой однозначное разложение общего антисимметричного тензора второго ранга на u- и v-тензоры [2].

Если h_{ik} — вещественный тензор, то $\overset{*}{h}_{ik}$ будет чисто мнимым, а $h_{ik} + \overset{*}{h}_{ik}$ — комплексно сопряженным $h_{ik} - \overset{*}{h}_{ik}$. Специальные тензоры первого (и, соответственно, второго) рода образуют линейное пространство: $\alpha u_{ik} + \alpha' u'_{ik}$ принадлежит вместе с u_{ik} и u'_{ik} к множеству u_{ik}.

[2] Доказательство однозначности основано на том, что из соотношения $u_{ik} + v_{ik} = 0$ следует обращение в нуль u_{ik} и v_{ik}.

Каждый тензор u_{ik} может быть выражен через линейную комбинацию трех надлежащим образом выбранных u_{ik}; в наших специальных координатах (естественно, по отношению к выбранной системе координат) для представления можно использовать $\underset{\alpha}{u}_{ik}$, определенные следующим образом:

$$\left.\begin{array}{lll} \underset{1}{u}_{ik}; & \text{отличны от нуля лишь } \underset{1}{u}_{12} = -i\underset{1}{u}_{34} = 1 & \text{(естественно, что } \underset{1}{u}_{21}, \underset{1}{u}_{43} \text{ также не равны нулю)} \\ \underset{2}{u}_{ik}; & \text{отличны от нуля лишь } \underset{2}{u}_{23} = -i\underset{2}{u}_{14} = 1 & \\ \underset{3}{u}_{ik} & \text{отличны от нуля лишь } \underset{3}{u}_{31} = -i\underset{3}{u}_{24} = 1 & \end{array}\right\} \quad (14\text{в})$$

Так как в представлении

$$u_{ik} = \underset{1}{\alpha}\underset{1}{u}_{ik} + \underset{2}{\alpha}\underset{2}{u}_{ik} + \underset{3}{\alpha}\underset{3}{u}_{ik}$$

α могут быть комплексными, то пространство u_{ik} шестимерно. Все это справедливо, естественно, и для пространства v_{ik}. В нашей системе координат мы можем определить

$$\underset{\alpha}{v}_{ik} = \overline{\underset{\alpha}{u}_{ik}} \qquad (\alpha = 1, 2, 3) \qquad (15\text{в})$$

и с их помощью получать линейные представления общего v_{ik}.

§ 3. Разложение группы Лоренца

Рассмотрим снова, как и в § 1, отображение, *сохраняющее длину* (вращение)

$$\lambda^{i'} = a^i_k \lambda^k.$$

Для него, согласно (2),

$$\delta^i_k = a^i_p a^p_k. \qquad (17)$$

Отсюда следует, что детерминант $|a^i_p|$ отличен от нуля; таким образом, для каждого вращения существует обратное. Далее, из определения следует, что наложение двух вращений также является вращением. Следовательно, мы можем говорить о группе вращений ($\mathfrak{D}$), группе Лоренца. От-

дельные элементы группы (вращения) могут быть комплексными (a^i_k — комплексны).

Если положить

$$a^p_k = (a^{-1})^p_k, \tag{18}$$

то из равенства (17) следует:

$$a^i_p (a^{-1})^p_k = \delta^i_k. \tag{17a}$$

Следовательно, a_{ki} есть вращение, обратное a_{ik}.

Рассмотрим теперь бесконечно малое вращение:

$$a^i_k = \delta^i_k + \varepsilon^i_k$$

или

$$\alpha_{ik} = g_{ik} + \varepsilon_{ik}, \tag{19}$$

которое отличается от тождественного вращения (g_{ik}) на бесконечно малую величину ε_{ik}, причем произведением двух ε будем пренебрегать. Подставляя это выражение в равенство (17), получаем условие

$$\varepsilon_{ik} = -\varepsilon_{ki}. \tag{20}$$

Соотношение (19) и (20) определяют общее бесконечно малое вращение.

Теперь мы можем расщепить антисимметричный тензор (ε_{ik}) согласно равенству:

$$\varepsilon_{ik} = u_{ik} + v_{ik}, \tag{21}$$

где (u_{ik}) и (v_{ik}) — (бесконечно малые) специальные антисимметричные тензоры первого и, соответственно, второго родов в смысле определений § 2. Если ε_{ik} — вещественный тензор, то u_{ik} и v_{ik} являются комплексно сопряженными ($v_{ik} = \bar{u}_{ik}$).

Представление (21) отвечает разложению бесконечно малого вращения (19) на два вращения:

$$g_{ik} + \varepsilon_{ik} = (g_{ip} + u_{ip})(g^p_k + v^p_k), \tag{22}$$

где вместо δ^p_k записано g^p_k.

Соответствует ли такому разложению бесконечно малых элементов группы вращений (соответственно, группы Лоренца) определенное разложение также и конечных элементов этих групп?

Допустим на время, что это так. В этом случае, если имеется некоторое вращение (a_{ik}), то можно было бы найти два вращения (b_{ik}) и (c_{ik}), связанных с вращением (a_{ik}) так, что:

$$a_{ik} = b_{ip} c^p_k. \tag{α}$$

При этом b_{ik} (и соответственно, c_{ik}) образовывали бы некоторую подгруппу группы вращений (группы Лоренца), которая, кроме того, в силу соответствия, задаваемого равенством (α), была бы изоморфна группе Лоренца. Задаваемое равенством (α) соответствие b_{ik} и a_{ik} будет символически обозначаться через $a_{ik} \to b_{ik}$.

Другое преобразование Лоренца

$$a'_{ik} = b'_{ip} c_k^{p'} \tag{β}$$

приводит к аналогичному соответствию

$$a'_{ik} \to b'_{ik}.$$

Согласно условию изоморфизма, произведению преобразований Лоренца должно быть приписано соответствующее произведение b-преобразований согласно схеме:

$$a_{ir} a_k^{r'} \to b_{ir} b_k^{r'}.$$

(Аналогично для подгруппы c_{ik}.)

В силу равенств (α) и (β) должно также существовать разложение

$$a_{ir} a_k^{r'} = (b_{ip} b_r^{p'})(c_q^r c_k^{q'}) \tag{γ}$$

и, совершенно естественно, вместе с этим выполняться равенство:

$$a_{ir} a_k^{r'} = (b_{ip} c_r^p)(b_q^{r'} c_k^{q'}). \tag{δ}$$

Равенства (γ) и (δ) выполняются тогда и только тогда, когда

$$b_r^{p'} c_q^r = c_r^p b_q^{r'}, \tag{ε}$$

т. е. когда каждое b-вращение перестановочно с каждым c-вращением. В случае, если существует разложение (α) нужного вида, должно выполняться условие (ε). Кроме того, оно должно соответствовать разложению бесконечно малых вращений типа (22).

В соответствии с этим мы определим (b_{ik}) таким образом, что (ε) выполняется, если вместо c_{ik} подставить бесконечно малое вращение (22):

$$c_{ik} = g_{ik} + v_{ik}.$$

Таким образом, мы получаем условие для b_{ik}:

$$b_{ip}(\delta_k^p + v_k^p) = (g_{ip} + v_{ip}) b_k^p, \tag{23}$$

или

$$b_{ip}v^p_k = v_{ip}b^p_k, \qquad (23а)$$

при любом выборе тензора второго рода (v_{ik}), введенного равенствами (15) и, соответственно, (15б).

Решения (23а), для которых $| b_{ik} | \neq 0$, образуют группу; в самом деле, вместе с b_{ip} и b'_{ip} с величинами v_{ik} перестановочно и произведение $b_{ip}\, b^{p'}_k$, а его детерминант отличен от нуля. Далее, множество этих решений содержит тождественное преобразование g_{ik}, и вместе с b_{ik} существует обратный элемент $(b^{-1})_{ik}$, который также является решением (23а)[3].

Нашей задачей является установление структуры элементов этой группы, которую мы обозначим через $(\mathfrak{B}')$. Найденные для этого правила мы снова выведем для координатной системы, в которой g_{ik} задается таблицей (8). Вследствие тензорного характера (23а) результат не будет зависеть от специального выбора координат.

В используемой координатной системе входящие в (23а) самые общие величины v_{ik} могут быть представлены в виде линейной комбинации определенных в (15в) величин $\underset{\alpha}{v_{ik}}$. Таким образом, если (23а) выполняется для каждого из этих трех тензоров, то это соотношение справедливо и для любого v_{ik}.

Итак, мы подставляем в (23а) сначала $\underset{1}{v_{ik}}$ $(\underset{1}{v_{12}} = i\underset{1}{v_{34}} = 1)$.

Результат для $i, k = 1, \ldots, 4$ можно представить в виде следующих таблиц:

i	k	
1	1	$b_{12} = -b_{21}$
2	2	
3	3	$b_{34} = -b_{43}$
4	4	

i	k	
1	2	$b_{11} = b_{22}$
2	1	
1	3	$b_{14} = ib_{23}$
3	1	$b_{41} = ib_{32}$
1	4	$b_{24} = -ib_{13}$
4	1	$b_{42} = -ib_{31}$

i	k	
2	3	$b_{24} = -ib_{13}$
3	2	$b_{42} = -ib_{31}$
2	4	$b_{14} = ib_{23}$
4	2	$b_{41} = ib_{32}$
3	4	$b_{33} = -b_{44}$
4	3	

Так как соотношения, определяющие $\underset{2}{v_{ik}}$, получаются из соотношений, определяющих $\underset{1}{v_{ik}}$, циклической перестановкой индексов 1, 2, 3, то $\underset{2}{v_{ik}}$,

[3] Это доказывается путем умножения соотношения (23а) на $(b^{-1})^i_q\, (b^{-1})^k_r$.

будучи подставленными в (23а), дают соотношения, которые получаются из предыдущих таблиц циклической перестановкой индексов 1, 2, 3. Для каждого соотношения (например, $b_{1p}\underset{1}{v}^{p1} = \underset{1}{v}_{1p}b^{p1}$) между $\underset{1}{v}_{ik}$ существует одно циклически связанное с ним соотношение (здесь $b_{2p}\underset{2}{v}^{2p} = \underset{2}{v}_{2p}b^{p2}$) для $\underset{2}{v}_{ik}$, которое дает соотношение между b_{ik}, получающееся из первого циклической перестановкой индексов 1, 2, 3.

Мы получаем таким путем соотношения:

$$b_{23} = -b_{32}, \quad b_{22} = b_{33}, \quad b_{42} = ib_{13}, \quad b_{43} = -ib_{12},$$
$$b_{14} = -b_{41}, \quad b_{24} = ib_{31}, \quad b_{34} = -ib_{21}, \quad b_{11} = -b_{44}.$$

Величины $\underset{3}{v}_{ik}$ дают, соответственно:

$$b_{31} = -b_{13}, \quad b_{33} = b_{11}, \quad b_{43} = ib_{21}, \quad b_{41} = -ib_{23},$$
$$b_{24} = -b_{42}, \quad b_{34} = ib_{12}, \quad b_{14} = -ib_{32}, \quad b_{22} = -b_{44}.$$

Подставляя $b_{11} = b_{22} = b_{33} = -b_{44} = b$, получаем, с учетом равенств (14б), следующий результат, объединяющий все эти соотношения:

$$b_{ik} = bg_{ik} + u_{ik}. \tag{24}$$

Итак, в соотношении (24) выражена структура самого общего перестановочного с v_{ik} тензора b_{ik}. Так как самые общие $u_{ik}\,(\equiv \underset{1}{\alpha}\underset{1}{u}_{ik} + \underset{2}{\alpha}\underset{2}{u}_{ik} + \underset{3}{\alpha}\underset{3}{u}_{ik})$ содержат три комплексных параметра, то b_{ik} содержит четыре таких параметра.

Мы хотим установить форму обратных (24) элементов $(b^{-1})_{ik}$. К совокупности тензоров b_{ik} принадлежат также (при $b = 0$) u_{ik}; а значит, в совокупности b_{ik}, которая образует группу ($\mathfrak{B}'$), содержатся также и $u_{ir}u^{r}_{k}$.

Но так как выражение $u_{ir}u^{r}_{k}$ симметрично по индексам i и k, то должно выполняться соотношение

$$u_{ir}u^{r}_{k} = \alpha g_{ik}. \tag{24а}$$

При этом с помощью свертывания можно показать, что

$$\alpha = \frac{1}{4}u_{ir}u^{ri}. \tag{24б}$$

Мы полагаем теперь для обратного элемента:

$$(b^{-1})_{ik} = b'g_{ik} + c'u_{ik}.$$

Из равенства

$$g_{il} = b_{ik}(b^{-1})_l^k = (bg_{ik} + u_{ik})(b'g_l^k + c'u_l^k) = (bb' + c'\alpha)\, g_{il} + (bc' + b')\, u_{il}$$

следует:

$$b' = \frac{b}{b^2 + \frac{1}{4}u_{ik}u^{ik}}, \qquad c' = -\frac{1}{b^2 + \frac{1}{4}u_{ik}u^{ik}}.$$

Итак, для обратных элементов получаем:

$$(b^{-1})_{ik} = \frac{1}{b^2 + \frac{1}{4}u_{ik}u^{ik}}(bg_{ik} - u_{ik}) = \frac{1}{b^2 + \frac{1}{4}u_{ik}u^{ik}}\, b_{ki}. \qquad (25)$$

Преобразование b_{ik} не является, вообще говоря, «вращением». Именно, умножение на b^{kl} дает, если использовать определение обратных элементов:

$$b_{ki}b^{kl} = \delta_i^l\left(b^2 + \frac{1}{4}u_{ik}u^{ik}\right).$$

Согласно условию (2), b_{ik} только тогда определяет вращение (преобразование Лоренца), когда входящие в (24) параметры удовлетворяют условию

$$b^2 + \frac{1}{4}u_{ik}u^{ik} = 1. \qquad (26)$$

Совокупность вращений в группе $(\mathfrak{B}')$ образуется пересечением обеих групп, $(\mathfrak{B}')$ и $(\mathfrak{D})$ (группы вращений). Это пересечение, которое само является группой, обозначим через $(\mathfrak{B})$.

Инфинитезимальный элемент группы $(\mathfrak{B}')$, согласно соотношению (24), в легко понятных обозначениях имеет вид:

$$g_{ik}(1 + \delta b) + \delta u_{ik}. \qquad (27)$$

Инфинитезимальный элемент $(\mathfrak{B})$ удовлетворяет, вследствие условия (26), добавочному условию

$$(1 + \delta b)^2 + \frac{1}{4}\delta u_{ik}\delta u^{ik} = 1$$

или

$$\delta b = 0.$$

Поэтому он имеет вид:

$$g_{ik} + \delta u_{ik}, \qquad (28)$$

в согласии с соотношением (22), которое является нашим исходным пунктом в разложении инфинитезимальных элементов (только там вместо δu_{ik} записано u_{ik}).

Точно так же, как (23а) приводит к группе ($\mathfrak{B}'$), соотношение

$$c_{ip}u^p_k = u_{ip}c^p_k \tag{29}$$

приводит к группе ($\mathfrak{C}'$) с элементами c_{ik}. Поскольку каждый $\bar{v}^p_k$ является некоторым u^p_k, так что оба могут быть связаны друг с другом соотношением $\bar{v}^p_k = u^p_k$, а соотношения (29) можно рассматривать как комплексно сопряженные (23а), их решения являются комплексно сопряженными решениям (23а). Из соотношения (24) вытекает, что решением (29) будет:

$$c_{ik} = cg_{ik} + v_{ik}. \tag{30}$$

Вместо (26) появляется добавочное условие (необходимое и достаточное) того, чтобы преобразование являлось вращением:

$$c^2 + \frac{1}{4} v_{ik}v^{ik} = 1. \tag{31}$$

Формулы (30) и (31) определяют элемент группы вращений ($\mathfrak{C}$), принадлежащий пересечению групп ($\mathfrak{C}'$), и ($\mathfrak{B}$) (группа вращений). Бесконечно малый элемент ($\mathfrak{C}$), согласно (28), имеет вид:

$$g_{ik} + \delta v_{ik}. \tag{32}$$

Мы ограничимся теми (собственными) вещественными преобразованиями Лоренца a^i_k, которые допускают разложение на *вещественные* бесконечно малые преобразования.

Они образуют, очевидно, подгруппу группы Лоренца, для элементов которой (§ 4) справедливо разложение [4] $a^i_k = b^i_p \bar{b}^p_k$.

Эта подгруппа, единственная, которой мы будем заниматься в дальнейшем, содержит всегда только одно из двух преобразований Лоренца (a^i_k) и ($-\,a^i_k$).

Когда мы будем в дальнейшем говорить о группе Лоренца ($\mathfrak{L}$), мы будем иметь в виду эту подгруппу группы всех вещественных преобразований Лоренца.

---

[4] Вещественное преобразование Лоренца (a^i_k) разлагается либо на ($b^i_p\ \bar{b}^p_k$), либо на ($-\,b^i_p\ \bar{b}^p_k$). Из (§ 4) $a^i_k = b^i_p\ c^p_k$ следует $b^i_p\ c^p_l = \bar{b}^i_p\ \bar{c}^p_l = \bar{c}^i_p\ \bar{b}^p_l$, и далее (§ 4) $b^i_p = \pm\,\bar{c}^i_p$.

§ 4. Связь между введенными группами

Покажем сначала, что любой элемент группы $(\mathfrak{B}')$ перестановочен с каждым элементом группы $(\mathfrak{C}')$. В самом деле

$$b_{ik}c_l^k = b_{ik}(cg_l^k + v_l^k) = cb_{il} + b_{ik}v_l^k = cb_{il} + v_{ik}b_l^k = (cg_{ik} + v_{ik})\,b_l^k = c_{ik}b_l^k.$$

Так как «произведение» вращения из $(\mathfrak{C})$ и вращения из $(\mathfrak{B})$

$$a_{il} = b_{ik}c_l^k \tag{33}$$

содержит $3 + 3 = 6$ комплексных параметров, ровно столько, сколько содержит их общее (не вещественное) вращение, то можно предположить, что любое вращение может быть представлено в виде такого произведения. Для бесконечно малых вращений это было показано в § 3. Но любое вращение может быть представлено в виде последовательности бесконечно малых вращений, а каждое из них как произведение бесконечно малого вращения $\mathfrak{B}$ и некоторого вращения $\mathfrak{C}$.

Так как мы при этом знаем, что любое $\mathfrak{B}$ перестановочно с любым $\mathfrak{C}$, то мы можем таким образом произвести перестановки вращений, представленных через бесконечно малые вращения $\mathfrak{B}$ и $\mathfrak{C}$, чтобы сначала по очереди следовали все вращения $\mathfrak{B}$, затем все вращения $\mathfrak{C}$. Если в этом представлении объединить все вращения $\mathfrak{B}$ в одно и то же проделать с вращениями $\mathfrak{C}$, то для произвольно выбранного вращения $\mathfrak{D}$ получится расщепление такого вида:

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{B}\mathfrak{C}.$$

Если заданное (собственное) преобразование Лоренца вещественно то можно выбрать вещественным каждое из бесконечно малых вращений, из которых построено данное. Получающиеся в результате их расщепления $\mathfrak{B}$ и $\mathfrak{C}$ будут комплексно сопряженными, так же как и получающиеся от их соединения конечные вращения (преобразования Лоренца) $\mathfrak{B}$ и $\mathfrak{C}$.

Вследствие перестановочности b_{ik} и c_{ik} соответствие элементов групп $(\mathfrak{B})$ и $(\mathfrak{C})$, заданное соотношением (33),

$$a_{il} \to b_{il}, \quad a_{il} \to c_{il},$$

является изоморфизмом. Доказательство следует из рассуждений предыдущего параграфа.

Наряду с разложением

$$a_{il} = b_{ir}c_l^r$$

всегда существует разложение

$$a_{il} = (-b_{ir})(-c_l^r).$$

Существуют ли для a_{il} еще какие-либо разложения рассматриваемого вида? Мы утверждаем, что не существуют, и прежде всего для $a_{il} = g_{il}$.

Из соотношения

$$g_{il} = b_{ik} c_l^k \tag{33a}$$

следует, если умножить его на b_r^i (поскольку $b_{ik}\, b_r^i = g_{kr}$),

$$b_{lr} = c_{rl},$$

или

$$bg_{lr} + u_{lr} = cg_{rl} + v_{rl}.$$

Отсюда сразу следует, что $b = c$; $u_{lr} = v_{rl} = 0$. Далее, подставляя в (33a), получаем, что $b^2 = 1$. Итак, $b = c = \pm 1$. Этим доказано наше утверждение для $a_{il} = g_{il}$; существует единственное разложение рассматриваемого вида для $a_{il} = g_{il}$:

$$g_{il} = (\pm g_{ik})(\pm g_l^k).$$

Пусть теперь a_{ik} будет произвольным лоренцовым вращением и

$$b_{ik} c_l^k = b'_{ik} c_l^{k\prime}$$

будут двумя представлениями a_{il}. Умножая на $b_p^i c_q^l$ и учитывая основное свойство вращений, получаем:

$$g_{pq} = (b'_{ik} b_p^i)(c_l^{k\prime}\; c_q^l) = [(b^{-1})'_{ki} b_p^i]\,[c_l^{k\prime}\; (c^{-1})_q^l].$$

Последнее как раз является разложением g_{pq} на $\mathfrak{B}$- и $\mathfrak{C}$-вращения. Согласно только что доказанному положению,

$$(b^{-1})'_k b_p^i = c'_{kl}\,(c^{-1})_p^l = \pm g_{kp}.$$

Отсюда следует, после умножения на $b_r^{k\prime}$ (и соответственно на c_r^p)

$$\left.\begin{aligned} b_{rp} &= \pm b'_{rp}, \\ c'_{kr} &= \pm c_{kr} \end{aligned}\right\}$$

(оба соотношения имеют один и тот же знак). Этим наше утверждение доказано.

С точностью до знака соответствие $\mathfrak{B}$, а также $\mathfrak{C}$ группе $\mathfrak{D}$ является однозначным.

Замечание. Проведенное разложение лоренцовых вращений справедливо лишь для *чистых* вращений $|a_k^i| = \pm 1$, но никак не для отражений,

так как только *чистое* вращение может быть образовано из бесконечно малых вращений. Элементы $\mathfrak{B}$ и $\mathfrak{C}$ во всех случаях являются чистыми вращениями.

§ 5. Полувекторы и их инварианты

Мы ввели в пространстве специальной теории относительности прямоугольные декартовы координаты. Преобразование координат, переводящее эти системы друг в друга, является преобразованием Лоренца

$$x'_i = a^i_k x^k \qquad (a^i_p a_{\cdot q} = g_{pq}).$$

Контравариантный (соответственно, ковариантный) вектор λ^i (соответственно, λ_i) определяется в этом случае своим законом преобразования:

$$\lambda^{i\prime} = a^i_k \lambda^k,$$

соответственно

$$\lambda'_i = a^k_i \lambda_k \qquad (a^k_i = g_{ip} g^{kq} \alpha^p_q).$$

Однако, преобразование Лоренца, переводящее систему x в систему x', может быть записано как произведение преобразований $\mathfrak{C}$ и $\mathfrak{B}$:

$$a_{ik} = b^p_i c_{pk},$$

причем b^p_i и c_{pk} определены с точностью до знака.

Величины $b_{ik}(c_{ik})$ образуют в совокупности подгруппу группы Лоренца, которая, в смысле сопоставления:

$$a_{ik} \to b_{ik},$$

изоморфна группе Лоренца.

Все это дает нам возможность определить новые тензорные образования (первого и более высоких рангов), определяемые преобразованиями b_{ik} (соответственно c_{ik}) группы ($\mathfrak{B}$) (соответственно $\mathfrak{C}$). Именно, пусть контравариантный полувектор *первого рода*, который мы запишем в виде $\rho^{\bar{s}}$, будет иметь в системе x' компоненты:

$$\rho^{\bar{s}\prime} = b^s_t \rho^{\bar{t}}. \qquad (34)$$

Аналогично, для контравариантных полувекторов второго рода положим:

$$\sigma^{\bar{\bar{s}}\prime} = c^s_t \sigma^{\bar{\bar{t}}}. \qquad (35)$$

Так как a^i_k является вещественным преобразованием Лоренца, то

$$c^s_t = \overline{b^s_t}.$$

Отсюда следует, что комплексно сопряженный контравариантный полувектор первого рода является контравариантным полувектором второго рода и наоборот.

Так как (b^s_t) и (c^s_t) сами являются преобразованиями Лоренца, то метрический тензор g_{ik} также будет полутензором 1-го рода (и 2-го рода) с инвариантными относительно этих преобразований компонентами. Следовательно, мы можем использовать его для сравнения полувекторов, а также для поднятия и опускания индексов полу- (и смешанных) тензоров.

Теперь мы в состоянии вывести из равенств (34) и (35) преобразования для *ковариантного* полувектора $\rho_{\bar{s}}$ (соответственно $\sigma_{\bar{\bar{s}}}$):

$$\rho'_{\bar{s}} = b^t_s \rho_{\bar{t}} \qquad (b^t_s = g_{su} g^{tv} b^u_v), \tag{36}$$

$$\sigma'_{\bar{\bar{s}}} = c^t_s \sigma_{\bar{\bar{t}}} \qquad (c^t_s = g_{su} g^{tv} c^u_v). \tag{37}$$

Мы должны, правда, заметить, что вследствие свободы выбора знака у b_{ik} и c_{ik} (при заданном a_{ik}) возникает двузначность закона преобразования полутензоров. Однако, как легко видеть, для ковариантности уравнений, в которые входят полутензоры, это не имеет никакого значения.

Так как b_{ik} соответствует некоторому *специальному* преобразованию Лоренца, то можно ожидать, что кроме $g_{\bar{s}\bar{t}}$ имеются еще другие (полу-) тензоры первого рода, численно инвариантные относительно преобразований. Какой из них является простейшим?

Чтобы найти его, нам нужно вернуться к соотношению (23а), которое определяет группу $(\mathfrak{B}')$:

$$b^p_i v_{pk} = v_{ip} b^p_k,$$

где v_{ip} означает самый общий антисимметричный тензор второго рода. Так как b_{ik}, будучи вращениями, удовлетворяют соотношению:

$$b^p_k b^k_q = \delta^p_q,$$

то, следовательно:

$$v_{iq} = b^p_i b^k_q v_{pk}. \tag{38}$$

Но это означает, что $v_{\bar{i}\bar{q}}$ — *численно инвариантный полутензор первого рода.*

Численные инварианты $c g_{\bar{s}\bar{t}} + v_{\bar{s}\bar{t}}$ *характеризуют* $\mathfrak{B}$-*преобразования полностью*, так как для вращений b^p_i соотношения (23а) и (38) эквивалентны.

Для двух полувекторов первого рода λ^{s} и $\mu^{\bar{s}}$, наряду с инвариантами

$$g_{\bar{s}\bar{t}}\lambda^{\bar{s}}\mu^{\bar{t}}, \tag{39}$$

существуют еще инварианты, характеристические для этих величин,

$$v_{\bar{s}\bar{t}}\lambda^{\bar{s}}\mu^{\bar{t}}. \tag{40}$$

Если подставить в выражение (40) (в прямоугольных декартовых координатах) по очереди $\underset{\alpha}{v}_{\bar{s}\bar{t}}$ ($\alpha = 1, 2, 3$), то получатся инварианты:

$$\left.\begin{aligned} \underset{1}{v}_{\bar{s}\bar{t}}\lambda^{\bar{s}}\mu^{\bar{t}} &= (\lambda^{\bar{1}}\mu^{\bar{2}} - \lambda^{\bar{2}}\mu^{\bar{1}}) - i(\lambda^{\bar{3}}\mu^{\bar{4}} - \lambda^{\bar{4}}\mu^{\bar{3}}) \\ \underset{2}{v}_{\bar{s}\bar{t}}\lambda^{\bar{s}}\mu^{\bar{t}} &= (\lambda^{\bar{2}}\mu^{\bar{3}} - \lambda^{\bar{3}}\mu^{\bar{2}}) - i(\lambda^{\bar{1}}\mu^{\bar{4}} - \lambda^{\bar{4}}\mu^{\bar{1}}) \\ \underset{3}{v}_{\bar{s}\bar{t}}\lambda^{\bar{s}}\mu^{\bar{t}} &= (\lambda^{\bar{3}}\mu^{\bar{1}} - \lambda^{\bar{1}}\mu^{\bar{3}}) - i(\lambda^{\bar{2}}\mu^{\bar{4}} - \lambda^{\bar{4}}\mu^{\bar{2}}) \end{aligned}\right\}, \tag{41}$$

которые вместе с инвариантом

$$g_{\bar{s}\bar{t}}\lambda^{\bar{s}}\mu^{\bar{t}} = \lambda^{\bar{1}}\mu^{\bar{1}} + \lambda^{\bar{2}}\mu^{\bar{2}} + \lambda^{\bar{3}}\mu^{\bar{3}} - \lambda^{\bar{4}}\mu^{\bar{4}} \tag{41a}$$

характеризуют полувекторы первого рода.

Совершенно аналогично (уже из факта комплексной сопряженности полутензоров первого и второго рода) следует, что относительно преобразований $\mathfrak{C}$ полутензоры второго рода $g_{\bar{\bar{s}}\bar{\bar{t}}}$ и общий тензор $\mu_{\bar{\bar{s}}\bar{\bar{t}}}$ численно инвариантны. Это свойство характеризует подгруппу ($\mathfrak{C}$) группы вращений ($\mathfrak{D}$).

Если между двумя полувекторами первого рода (μ) и (λ) существует соотношение:

$$\rho\mu_{\bar{s}} = v_{\bar{s}\bar{t}}\lambda^{\bar{t}} \qquad (\rho \text{ — скаляр}), \tag{42}$$

то вследствие инвариантности $v_{\bar{s}\bar{t}}$ оно будет независимым от координатной системы численным соотношением между их компонентами. Например, в прямоугольной системе координат может существовать одно из следующих имеющих смысл (инвариантных) соотношений (если подставить по очереди $\underset{1}{v}$, $\underset{2}{v}$, $\underset{3}{v}$):

$$\rho\mu_{\bar{1}} = \lambda^{\bar{2}}, \quad \rho\mu_{\bar{2}} = -\lambda^{\bar{1}}, \quad \rho\mu_{\bar{3}} = -i\lambda^{\bar{4}}, \quad \rho\mu_{\bar{4}} = i\lambda^{\bar{3}}, \tag{42a}$$

$$\rho\mu_{\bar{2}} = \lambda^{\bar{3}}, \quad \rho\mu_{\bar{3}} = -\lambda^{\bar{2}}, \quad \rho\mu_{\bar{1}} = -i\lambda^{\bar{4}}, \quad \rho\mu_{\bar{4}} = i\lambda^{\bar{1}}, \qquad (42б)$$

$$\rho\mu_{\bar{3}} = \lambda^{\bar{1}}, \quad \rho\mu_{\bar{1}} = -\lambda^{\bar{3}}, \quad \rho\mu_{\bar{2}} = -i\lambda^{\bar{4}}, \quad \rho\mu_{\bar{4}} = i\lambda^{\bar{2}}. \qquad (42в)$$

Аналогично получаются соотношения для полувекторов *второго* рода, если заменить $v_{\bar{s}\bar{t}}$ на $u_{\bar{\bar{s}}\bar{\bar{t}}}$ [в соотношениях, аналогичных [42)] и, соответственно, i на $-i$ [в соотношениях, аналогичных (42а), (42б), (42в).

§ 6. Тензор $E_{\alpha\bar{s}\bar{\bar{t}}}$

Мы попытаемся в этом параграфе найти *смешанные* тензоры, обладающие *численной инвариантностью* относительно преобразований, соответствующих их индексам.

Смешанного тензора второго ранга ($t_{\bar{s}}$, $t_{\bar{i}\bar{\bar{s}}}$, $t_{\bar{r}\bar{\bar{s}}}$), обладающего свойством численной инвариантности, не существует. Простейший смешанный инвариантный тензор имеет структуру $E_{r\bar{s}t}$; он третьего ранга (относительно первого индекса — обычный тензор, относительно второго — полутензор первого рода, относительно третьего — полутензор второго рода).

Для вывода нам опять необходимы прямоугольные декартовы координаты. Вследствие требуемой инвариантности для любого преобразования Лоренца справедливо соотношение:

$$E_{r\bar{s}\bar{\bar{t}}} = a_r^l b_{\bar{s}}^m c_t^n E_{l\bar{m}\bar{\bar{n}}}. \qquad (43)$$

Вследствие

$$a_r^l = b_r^p c_p^l$$

справедливо также соотношение

$$E_{r\bar{s}\bar{\bar{t}}} = b_r^p b_s^m c_p^l c_t^n E_{l\bar{m}\bar{\bar{n}}}. \qquad (43а)$$

Инвариантность E проявляется также и при обратных преобразованиях, так что справедливо и соотношение:

$$E_{r\bar{s}\bar{\bar{t}}} = a_r^l b_s^m c_t^n E_{l\bar{m}\bar{\bar{n}}}. \qquad (43б)$$

Тот факт, что b_s^m и c_t^n могут быть заменены соответственно на $-b_s^m$ и $-c_t^n$, не оказывает никакого влияния на справедливость соотношения (43).

Мы хотим теперь определить из (43) форму $E_{\bar{r}\dot{s}\bar{t}}$. Опустим штрихи, обозначавшие значение полуиндексов, так как у тензора E род индекса определяется его местом.

Если a_r^l само выбрано как $\mathfrak{B}$-преобразование, то справедливы соотношения $a_r^l = b_r^l$, $c_t^n = \delta_t^n$, так что из (43) можно получить:

$$E_{rst} = b_r^l b_s^m E_{lmt}. \tag{44}$$

Точно так же для $a_r^l = c_r^l$, $b_s^m = \delta_s^m$ из (43) следует:

$$E_{rst} = c_r^l c_t^n E_{lsn}. \tag{44а}$$

Умножая равенство (44) на b_n^s, получаем

$$E_{rst} b_n^s = b_r^l E_{lnt} = b_{rs} E_{nt}^s. \tag{44б}$$

Соотношения (44) и (44а), в свою очередь, имеют следствием (43а), а значит и (43), так что они эквивалентны (43).

Из (44б) следует, что относительно индексов r и s тензор E_{rst} должен иметь форму [5]

$$E_{rst} = g_{rs} a_{(t)} + v_{rs\,(t)}. \tag{45}$$

Аналогично, из (44а) следует:

$$E_{rst} = g_{rt} b_{(s)} + u_{rt\,(s)}. \tag{45а}$$

Оба эти соотношения содержат в свою очередь соотношения (44) и (44а), являющиеся следствием (43), и потому эквивалентны (43). Если в (45) и (45а) подставить $r = s = t$ (естественно, не суммируя по ним), то получим $a_{(s)} = b_{(s)}$. Далее следует (всегда без суммирования):

$$E_{rrr} = g_{rr} a_{(r)}, \quad E_{rrs} = g_{sr} a_{(r)}, \quad E_{rsr} = g_{rr} a_{(s)} \tag{46}$$

и далее

$$E_{rst} + E_{srt} = 2g_{rs} a_{(t)}, \quad E_{rst} + E_{tsr} = 2g_{rt} a_{(s)}.$$

Из каждого из этих соотношений следует при $r \neq s$, $s = t$:

$$E_{rss} = -g_{ss} a_r \quad (r \neq s). \tag{46а}$$

5 Ср. (38) и последующие замечания.

У нас еще отсутствуют E_{rts} с неравными индексами. Если r, s, t все различны и w — четвертый, отличный от всех трех индекс, то из (45) следует

$$E_{rst} = v_{rs\,(t)} = -\frac{1}{2}\sqrt{g}\,\eta_{rstw}v^{tw}_{(t)} = \mp\sqrt{g}\,E^{tw}_{(t)} = \\ = \pm\sqrt{g}a^{(w)} = -\sqrt{g}\eta_{rstw}a^{(w)}, \qquad (47)$$

причем

$$a^{(w)} = g^{wz}a_{(z)}.$$

Те же соотношения дали бы (45а). Собирая все вместе, получаем:

$$E_{\overline{rs}\,\overline{t}} = g_{rs}a_{(t)} + g_{rt}a_{(s)} - g_{st}a_{(r)} - \sqrt{g}\,\eta_{rstw}a^{(w)}. \qquad (48)$$

Численно инвариантный тензор $E_{\overline{rs}\,\overline{t}}$, как будет сейчас показано, удовлетворяет соотношениям (45) и (45а). Величины $a_{(t)}$ представляют собой четыре произвольно выбранные постоянные; *если они вещественны, то E_{rst} и E_{rts} — комплексно сопряженные величины.*

Покажем теперь, что, согласно соотношению (45), выражение:

$$E_{rst} - g_{rs}a_{(t)} = (g_{rt}g_{sw} - g_{st}g_{rw} - \sqrt{g}\,\eta_{rstw})\,a^{(w)}$$

обладает теми же свойствами симметрии относительно индексов r, s, что и тензор v_{rs}. А именно, если a_{rs} — любой антисимметричный тензор, то $a_{rs} - a^{*}_{rs}$, согласно § 2, будет некоторым v_{rs}, так что выполняется равенство:

$$v_{rs} = a_{rs} - \frac{\sqrt{g}}{2}\eta_{rstw}a^{tw},$$

или, если подставить $a_{rs} = (g_{rt}g_{sw} - g_{st}g_{rw})a^{tw}$:

$$v_{rs} = (g_{rt}g_{sw} - g_{rw}g_{st} - \sqrt{g}\,\eta_{rstw})\,a^{tw} :$$

Сравнение показывает, что $E_{rst} - g_{rs}\,a_{(t)}$ является некоторым v_{rs}, что и требовалось доказать. Аналогично проводится доказательство того, что (48) удовлетворяет условию (45а).

§ 7. Простейшая система дифференциальных уравнений для полувекторов

Значение смешанного тензора $E_{\overline{rs}\,\overline{t}}$ состоит в том, что с помощью его можно связывать между собой тензоры различного рода. Рассмотрим один пример такой связи, положив предварительно в основу пространство R_4

специальной теории относительности, отнесенное к декартовым координатам.

Из некоторого полувектора первого рода χ^{s} и полувектора второго рода $\psi^{\bar{\bar{t}}}$ можно образовать обычный вектор:

$$A_r = E_{r\bar{s}\bar{\bar{t}}}\chi^{\bar{s}}\psi^{\bar{\bar{t}}}, \tag{49}$$

В частности, в качестве полутензора второго рода можно выбрать комплексно сопряженную χ величину $(\psi^{\bar{\bar{t}}} = \bar{\chi}^{\bar{\bar{t}}})$:

$$A_r = E_{r\bar{s}\bar{\bar{t}}}\chi^{\bar{s}}\bar{\chi}^{\bar{\bar{t}}}. \tag{49a}$$

Выбор числового параметра $a_{(w)}$ в выражении для E остается здесь (так же, как и в последующих формулах) совершенно произвольным. Для двух полувекторов этого рода (полей таких векторов) можно, далее, образовать следующие линейные системы ковариантных дифференциальных уравнений:

$$\left.\begin{aligned} E^{r}_{\bar{s}\bar{\bar{t}}}\frac{\partial\chi^{\bar{s}}}{\partial x_r} &= \alpha\psi_{\bar{\bar{t}}}, \\ E^{r}_{\bar{s}\bar{\bar{t}}}\frac{\partial\psi^{\bar{\bar{t}}}}{\partial x_r} &= \beta\chi_{\bar{s}}, \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

где α, β — постоянные. Можно показать, что при исключении одного из полувекторов из уравнений (50) возникает система уравнений, построенная аналогично уравнению Шредингера [6].

Мы можем, далее, естественным образом ограничить систему (50), выбирая в качестве ψ комплексно сопряженную к полувектору χ величину. Тогда получается система

$$E^{r}_{\bar{s}\bar{\bar{t}}}\frac{\partial\chi^{\bar{s}}}{\partial\chi_r} = \alpha\bar{\chi}_{\bar{\bar{t}}}. \tag{51}$$

Мы можем в некотором смысле говорить о неправильном [уравнение (50)] и правильном [уравнение (51)] расщеплении «уравнения Шредингера»[7].

Поднятие и опускание индексов во всех этих уравнениях осуществляется с помощью метрических тензоров g_{st}, $g_{\bar{s}\bar{t}}$, $g_{\bar{\bar{s}}\bar{\bar{t}}}$.

[6] Это основано на легко доказываемом соотношении

$$E^{kr}_{s}E^{hps} + E^{hr}_{s}E^{kps} \equiv 2g^{hk}g^{rp}a_{(t)}a^{(t)}.$$

[7] Это уравнение, дополненное электромагнитными членами, по-видимому, неприемлемо в теории электрона, поскольку оно изменяется при добавлении градиента к электрическому потенциалу.

В этих уравнениях прежде всего неприятно поражает присутствие в выражении для E четырех произвольных констант $a_{(\nu)}$, от выбора которых зависит структура системы уравнений. Позднее будет явно показано, что этот недостаток сам собою исчезает при введении дираковских спинорных величин.

§ 8. Построение полувеличин в R_4 общей теории относительности

В дальнейшем полувеличины в пространстве R_4 будут отнесены к определенному в каждой точке произвольно ориентированному ортогональному нормированному реперу, который может быть описан «смешанным» тензором

$$h_{\alpha i}. \tag{52}$$

Если A^i — контравариантный вектор, то

$$A_\alpha = h_{\alpha i} A^i \tag{53}$$

представляет тот же самый вектор, отнесенный к выбранному четырехмерному реперу (тетраподу). В дальнейшем греческие индексы будут всегда относиться к тетраподу, а латинские — к общей системе координат. В этом случае справедливо соотношение:

$$g_{ik} = h_{\alpha i} h_{\beta k} g^{\alpha\beta} = h_{1i} h_{1k} + h_{2i} h_{2k} + h_{3i} h_{3k} - h_{4i} h_{4k}. \tag{54}$$

Для нормы вектора (A) имеем в этом случае формулу:

$$g_{ik} A^i A^k = g^{\alpha\beta} A_\alpha A_\beta,$$

где

$$g^{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

Следовательно, вращению (изменению) репера $(h_i^{\alpha'} = a_\beta^\alpha h_i^\beta)$ соответствует преобразование Лоренца локального вектора согласно равенству

$$A^{\alpha'} = a_\beta^\alpha A^\beta. \tag{55}$$

Наряду с локальными векторами введем полувеличины $\chi_{\bar{\mu}}$, $\psi_{\bar{\bar{\sigma}}}$ которые преобразуются как локальные вектора только при *вращении репера*

по закону

$$\chi'_{\bar{\sigma}} = b^{\mu}_{\sigma}\,\chi_{\bar{\mu}}, \tag{55а}$$

$$\psi'_{\bar{\bar{\tau}}} = c^{\nu}_{\tau}\,\psi_{\bar{\bar{\nu}}}, \tag{55б}$$

причем

$$a^{\beta}_{\alpha} = b^{\gamma}_{\alpha}c^{\beta}_{\gamma} \tag{56}$$

представляет собой, в соответствии с § 3, разложение преобразования Лоренца. Полувекторы как локальные векторы определяются локальным метрическим тензором $g_{\alpha\beta}(g_{\bar{\alpha}\bar{\beta}},\ g_{\bar{\bar{\alpha}}\bar{\bar{\beta}}})$, который является численно инвариантным при преобразованиях b^{γ}_{α}, c^{γ}_{β}.

Введение тензора

$$E^{r}_{\bar{\sigma}\bar{\bar{t}}} = h^{r}_{\alpha}E^{\alpha}_{\bar{\sigma}\bar{\bar{t}}} \tag{57}$$

позволяет с помощью нашего тензора E (§ 6) перенести дифференциальные уравнения (50) и (51) в схему общей теории относительности

$$\left.\begin{aligned} E^{r}_{\bar{\sigma}\bar{\bar{\tau}}}\chi^{\bar{\sigma}}_{;\,r} &= \alpha\psi_{\bar{\bar{\tau}}}\,, \\ E^{r}_{\bar{\sigma}\bar{\bar{\tau}}}\psi^{\bar{\bar{\tau}}}_{;\,r} &= \beta\chi_{\bar{\sigma}}\,, \end{aligned}\right\} \tag{58}$$

$$E^{r}_{\bar{\sigma}\bar{\bar{\tau}}}\chi^{\bar{\sigma}}_{;\,r} = \alpha\bar{\chi}_{\bar{\bar{\tau}}}. \tag{59}$$

Обозначенные точкой с запятой ковариантные производные для полувеличин в этих уравнениях [8] должны быть прежде всего установлены так, чтобы

$$g_{\bar{\sigma}\bar{\tau};\,i} = 0, \tag{60}$$

$$g_{\bar{\bar{\sigma}}\bar{\bar{\tau}};\,i} = 0. \tag{60а}$$

Тогда и только тогда можно поднимать и опускать индексы, стоящие под знаком дифференцирования.

Естественно, что включение теории полутензоров в схему общей теории относительности лишь тогда можно считать завершенным, когда установлены правила абсолютного дифференцирования всех величин. Это может

[8] Легко показать, что эта система уравнений инвариантна (обладает тензорным характером) как относительно греческих индексов (вращение репера), так и относительно латинских индексов (преобразование координат), если вместе с численной инвариантностью E относительно вращения репера принять во внимание и тензорный характер $h_{\alpha r}$.

быть сделано лишь при помощи следующих постулатов (А) — (Г); при этом мы будем пользоваться обозначениями

$$\lambda_{\alpha;\,r} = \lambda_{\alpha,\,r} - \lambda_\beta \mathrm{P}^\beta_{\alpha r},$$

$$\psi_{\bar\sigma;\,r} = \psi_{\bar\sigma,\,r} - \psi_{\bar\beta}\Gamma^\beta_{\sigma r}, \tag{61}$$

$$\chi_{\bar{\bar\sigma};\,r} = \chi_{\bar{\bar\sigma},\,r} - \chi_{\bar{\bar\beta}}\overline{\Gamma}^\beta_{\sigma r}.$$

Здесь величина $\overline{\Gamma}$ — выбрана комплексно сопряженной Γ с тем, чтобы комплексно сопряженные полувекторы после дифференцирования оставались комплексно сопряженными.

(А) Соотношение (53) между координатным вектором и локальным вектором не может быть нарушено при дифференцировании, откуда следует:

$$0 = h_{\alpha i;\,k}\left(= h_{\alpha i,\,k} - h_{\alpha r}\left\{{r \atop ik}\right\} - h_{\beta i}\mathrm{P}^\beta_{\alpha k}\right), \tag{62}$$

или

$$\mathrm{P}_{\gamma\alpha k} = h^i_\gamma\left(h_{\alpha i,\,k} - h_{\alpha r}\left\{{r \atop ik}\right\}\right). \tag{62а}$$

Из равенства (62) и $g_{\alpha\beta} = h^i_\alpha h_{\beta i}$ (ортонормированный репер) следует $g_{\alpha\beta;k} = 0$, а отсюда — антисимметрия P по первым двум индексам:

$$\mathrm{P}_{\gamma\alpha k} = -\mathrm{P}_{\alpha\gamma k}. \tag{62б}$$

(Б) Этот постулат уже принят выше в соотношениях (60) и (60а) и дает аналогично (63б) условие

$$\Gamma_{\tau\sigma r} = -\Gamma_{\sigma\tau r}. \tag{62в}$$

(В) Ковариантная производная инвариантного полутензора первого (соответственно второго) рода $v_{\bar\sigma\bar\tau}$ (соответственно $u_{\bar{\bar\sigma}\bar{\bar\tau}}$) должна обращаться в нуль [9]

$$0 = v_{\bar\sigma\bar\tau;\,k} = -v_{\alpha\tau}\Gamma^\alpha_{\sigma k} - v_{\sigma\alpha}\Gamma^\alpha_{\tau k}.$$

Это дает

$$v_{\sigma\alpha}\Gamma^\alpha_{\tau k} = \Gamma^\alpha_{\sigma k} v_{\alpha\tau},$$

или

$$v_{\sigma\alpha}\Gamma^\alpha_{\tau k} = \Gamma_{\sigma\alpha k} v^\alpha_\tau. \tag{62г}$$

Сравнение равенств (62г) с (23а) показывает, что Γ должно обладать

---

[9] Для облегчения набора мы опускали черточки над индексами в тех случаях, когда это не приводило к неясности.

структурой некоторого (b_{ik}) и, далее, вследствие антисимметрии (62в) и вследствие соотношения (24) структурой некоторого (u_{ik}) относительно греческих индексов. [Ср. формулы (14), (14а) и (14б).]

Тогда получается, что $\overline{\Gamma}$ относительно первых двух индексов должно обладать структурой соответствующего v_{ik} (комплексно сопряженного).

Чтобы это было видно яснее, мы будем в дальнейшем писать:

$$U^{\alpha}_{\tau\,(k)} \text{ вместо } \Gamma^{\alpha}_{\tau k},$$

$$V^{\alpha}_{\tau\,(k)} \text{ вместо } \overline{\Gamma}^{\alpha}_{\tau k}.$$

(Г) Ковариантная производная численно инвариантного локального тензора E должна обращаться в нуль:

$$0 = E_{\alpha\sigma\tau;\,k} = -(E_{\beta\sigma\tau}P^{\beta}_{\alpha k} + E_{\alpha\beta\tau}\Gamma^{\beta}_{\sigma k} + E_{\alpha\sigma\beta}\overline{\Gamma}^{\beta}_{\tau k}). \tag{62д}$$

Однако вследствие (45), (45а) тензор E имеет структуру (c_{ik}) относительно двух первых индексов и структуру (b_{ik}) — относительно первого и третьего индексов. Потому и оказывается возможным применить перестановочные правила (23а) и (29) и получить преобразованные уравнения:

$$E_{\alpha\beta\tau}\Gamma^{\beta}_{\sigma k} = E_{\alpha\beta\tau}U^{\beta}_{\sigma\,(k)} = U_{\alpha\beta\,(k)}E^{\beta}_{\sigma\tau} = -E_{\beta\sigma\tau}\Gamma^{\beta}_{\alpha k},$$

$$E_{\alpha\sigma\beta}\overline{\Gamma}^{\beta}_{\tau k} = E_{\alpha\sigma\beta}V^{\beta}_{\tau\,(k)} = V_{\alpha\beta\,(k)}E^{\beta}_{\sigma\tau} = -E_{\beta\sigma\tau}\overline{\Gamma}^{\beta}_{\alpha k}.$$

Это дает, после подстановки в (62д):

$$E_{\beta\sigma\tau}(P^{\beta}_{\alpha k} - \Gamma^{\beta}_{\alpha k} - \overline{\Gamma}^{\beta}_{\alpha k}) = 0. \tag{62е}$$

Но отсюда получается [10]:

$$P_{\beta\alpha k} = \Gamma_{\beta\alpha k} + \overline{\Gamma}_{\beta\alpha k}. \tag{62ж}$$

Итак, Γ получается из P (при фиксированном третьем индексе) *однозначным* разложением, которое полностью отвечает рассмотренному в § 1 [см. равенство (16)] разложению антисимметричного тензора второго ранга. Величины P можно опять-таки выразить (62) через символы Римана — Кристоффеля {} и $h_{\alpha i}$. Величины $h_{\alpha i}$ (16 величин) определяются через g_{ik} с точностью до 6 произвольных функций, что соответствует произволу в ориентации реперов в каждой точке пространства R_4.

....

[10] А именно, умножая (62е) на $E^{\tau}_{\nu\rho}$ и принимая во внимание получающуюся из (48) формулу (см. примечание 6 на стр. 555)

$$E^{kr}_{s}E^{ips} + E^{kp}_{s}E^{irs} = 2g^{ik}g^{rp}a_{(t)}a^{(t)}.$$

Этим достигается введение полувекторов в схему общей теории относительности.

Замечание. В квантовой теории важную роль играет оператор $({}_{;a} + i\varepsilon\varphi_a)$, где φ_a — электрический потенциал. Чтобы рассмотреть его, введем временно наряду с употреблявшимися до сих пор производными, обозначаемыми точкой с запятой перед индексом $({}_{;})$, производную, обозначаемую чертой перед индексом $({}_{|})$, которая для обычных (координатных и локальных) векторов совпадает с производной $({}_{;})$. Введем для полувекторов обозначения:

$$\left.\begin{aligned} \psi_{\bar{\sigma}|k} &= \psi_{\bar{\sigma},k} - \psi_{\bar{\alpha}}\Delta^{\alpha}_{\sigma k}, \\ \chi_{\bar{\bar{\sigma}}|k} &= \chi_{\bar{\bar{\sigma}},k} - \chi_{\bar{\bar{\alpha}}}\overline{\Delta}^{\alpha}_{\sigma k}, \end{aligned}\right\} \tag{63}$$

где

$$\Delta^{\alpha}_{\sigma k} = \Gamma^{\alpha}_{\sigma k} + i\varepsilon\delta^{\alpha}_{\sigma}\varphi_k. \tag{63а}$$

Тогда

$$\left.\begin{aligned} \psi_{\bar{\sigma}|k} &= \psi_{\bar{\sigma};k} - i\varepsilon\psi_{\bar{\sigma}}\varphi_k, & \psi^{\bar{\sigma}}_{|k} &= \psi^{\bar{\sigma}}_{;k} + i\varepsilon\psi^{\bar{\sigma}}\varphi_k, \\ \chi_{\bar{\bar{\sigma}}|k} &= \chi_{\bar{\bar{\sigma}};k} + i\varepsilon\chi_{\bar{\bar{\sigma}}}\varphi_k, & \chi^{\bar{\bar{\sigma}}}_{|k} &= \chi^{\bar{\bar{\sigma}}}_{;k} - i\varepsilon\chi^{\bar{\bar{\sigma}}}\varphi_k. \end{aligned}\right\} \tag{63б}$$

Теперь вместо уравнений (58) выступают те же самые уравнения, у которых только $({}_{;})$-производная заменена $({}_{|})$-производной.

Как и для $({}_{;})$-производной, для $({}_{|})$-производной оказываются справедливыми соотношения

$$E^{a}_{\bar{\sigma}\bar{\bar{\tau}}|k} = 0, \qquad E^{a\bar{\sigma}\bar{\bar{\tau}}}_{|k} = 0.$$

Если ввести аналогично тому, как это делали Инфельд и Ван дер-Верден [11], вещественный «вектор тока»

$$\mathfrak{J}^{a} = E^{a}_{\sigma\tau}\chi^{\sigma}\overline{\chi}^{\tau} + E^{a\sigma\tau}\overline{\psi}_{\sigma}\psi_{\tau}$$

и образовать его дивергенцию $\mathfrak{J}^{a}{}_{;a}(= \mathfrak{J}^{a}{}_{|a})$, то эта дивергенция обращается в нуль только при $\alpha + \overline{\beta} = 0$. (Предполагается, что $a_{(t)}$ вещественны.)

[11] Авторы уже месяц назад любезно прислали нам для ознакомления оттиск своей работы «Волновое уравнение электрона в общей теории относительности», которая будет вскоре опубликована. [См. L. Infeld, B. L. van der Waerden, sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1933, 380. — *Ред.*] В этой работе сделана попытка записать уравнение Дирака в общековариантном виде, некоторым, отличным от нашего, способом, без введения полувекторов

§ 9. Специальные полувекторы (спиноры)

Мы еще не закончили теорию полувекторов, так как имеются, как мы хотим сейчас показать, специальные полувекторы, имеющие только две независимые компоненты. (Мы будем пользоваться при этом прямоугольными локальными координатами.)

Сначала покажем это на примере полувекторов первого рода и воспользуемся для образования специальных полувекторов уже много раз употреблявшимся инвариантным тензором[12]

$$\underset{1}{v}_{\bar\sigma\bar\tau} \qquad \left(\underset{1}{v}_{\bar1\bar2} = i\underset{1}{v}_{\bar3\bar4} = 1\right).$$

С его помощью мы можем каждому полувектору $\lambda_{\bar\tau}$ сопоставить «вектор со звездочкой» $\overset{*}{\lambda}_{\bar\tau}$, согласно правилу

$$\underset{1}{v}_{\bar\sigma\bar\tau}\lambda^{\bar\tau} = \overset{*}{\lambda}_{\bar\sigma}.$$

Подробнее:

$$\overset{*}{\lambda}_{\bar1} = \lambda_{\bar2}; \qquad \overset{*}{\lambda}_{\bar2} = -\lambda_{\bar1}; \qquad \overset{*}{\lambda}_{\bar3} = i\lambda_{\bar4}; \qquad \overset{*}{\lambda}_{\bar4} = i\lambda_{\bar3}\,.$$

Это в свою очередь имеет следствием соотношение

$$(\overset{*}{\lambda}_{\bar\sigma})^* = -\lambda_{\bar\sigma}. \tag{64}$$

Введем полувекторы $\lambda_{\bar\sigma}$, для которых $\overset{*}{\lambda}_{\bar\sigma}$ пропорциональны $\lambda_{\bar\sigma}$. Положим в равенстве $\overset{*}{\lambda}_{\bar\sigma} = \rho\lambda_{\bar\sigma}$, в соответствии с соотношением (64), $\rho = \pm i$. Назовем полувектор $\lambda_{\bar\sigma}$ α-полувектором и будем обозначать его как $\underset{\alpha}{\lambda}_{\bar\sigma}$, если

$$\underset{\alpha}{\overset{*}{\lambda}}_{\bar\sigma} = +i\underset{\alpha}{\lambda}_{\bar\sigma};$$

аналогично, назовем полувектор $\lambda_{\bar\sigma}$ β-полувектором, если

$$\underset{\beta}{\overset{*}{\lambda}}_{\bar\sigma} = -i\underset{\beta}{\lambda}_{\bar\sigma}\,.$$

В развернутой записи оба эти соотношения имеют вид:

$$\underset{\alpha}{\lambda}_{\bar2} = i\underset{\alpha}{\lambda}_{\bar1}\,,$$

$$\underset{\alpha}{\lambda}_{\bar4} = \underset{\alpha}{\lambda}_{\bar3}\,, \tag{64a}$$

....

[12] Если выбрать, например, $\underset{2}{v}_{\bar\sigma\bar\tau}$, то этому будет соответствовать лишь другая нумерация векторов тетрапода.

и

$$\underset{\beta}{\lambda}_{\bar{2}} = -i\underset{\beta}{\lambda}_{\bar{1}},$$

$$\underset{\beta}{\lambda}_{\bar{4}} = -\underset{\beta}{\lambda}_{\bar{3}}.$$

Теперь видно, что абсолютное (;) дифференцирование, так же как (|)-дифференцирование, оставляет неизменным характер α- и β-полувекторов соответственно.

Каждый полувектор первого рода допускает аддитивное однозначное разложение на α-полувектор и β-полувектор первого рода.

Аналогичным образом можно посредством численно инвариантного тензора $(\underset{1}{u})$ ввести специальные полувекторы второго рода, удовлетворяющие условиям:

$$\begin{aligned} &\alpha\text{-полувекторы 2-го рода:} && \underset{\alpha}{\lambda}_{\bar{\bar{1}}} = -i\underset{\alpha}{\lambda}_{\bar{\bar{1}}}, \\ & && \underset{\alpha}{\lambda}_{\bar{\bar{4}}} = \underset{\alpha}{\lambda}_{\bar{\bar{3}}}; \\ &\beta\text{-полувекторы 2-го рода:} && \underset{\beta}{\lambda}_{\bar{\bar{2}}} = i\underset{\beta}{\lambda}_{\bar{\bar{1}}}, \\ & && \underset{\beta}{\lambda}_{\bar{\bar{4}}} = -\underset{\beta}{\lambda}_{\bar{\bar{3}}}. \end{aligned} \qquad (65)$$

Обозначения выбраны так, что любой комплексно сопряженный α-полувектор (соответственно β-полувектор) одного рода является α-полувектором (соответственно β-полувектором) другого рода.

Хотя α- и β-полувекторы являются полувекторами двух различных типов симметрии (как, например, симметричные и антисимметричные обычные тензоры второго ранга) они (в противоположность последним) могут быть легко переведены друг в друга простым алгебраическим преобразованием, и потому представляют собой, в некотором смысле, единый тип тензора (как, например, обычные ковариантные и контравариантные тензоры)[13].

Действительно, если образовать с помощью тензоров $\underset{2}{v}$ (соответственно $\underset{3}{v}$), определенных равенствами (14в) и (15в) полувектор

$$\underset{2}{\bar{v}}_{\bar{\sigma}\bar{\tau}}\underset{\beta}{\psi}^{\tau},$$

то он окажется α-полувектором (который мы назовем $\chi_{\bar{\sigma}}$). Наоборот, при-

---

[13] Как мы покажем позднее, соотношение между α- и β-полувекторами в дираковской схеме спинорных величин сводится к тождествам.

менение $\underset{2}{v}$ к α-полувектору дает β-полувектор. Это можно вывести из соотношения

$$\underset{\alpha}{\chi}_{\bar{\sigma}} = \underset{2}{v}_{\bar{\sigma}\bar{\tau}}\underset{\beta}{\psi}^{\bar{\tau}} \tag{66}$$

в силу равенства [см. (24а), (24б)]:

$$\underset{2}{v}_{\bar{\sigma}\bar{\tau}}\underset{2}{v}^{\bar{\sigma}}_{\bar{\rho}} = g_{\bar{\tau}\bar{\rho}} .$$

Доказательство соотношения (66) следует из равенства, определяющего $\underset{2}{v}$:

$$\underset{2}{v}_{23} = iv_{14} = +1 ,$$

если принять во внимание свойства симметрии β-полувектора.

Аналогично α- и β-векторы второго рода могут быть связаны между собой с помощью $\underset{2}{v}$, комплексно сопряженного $\underset{2}{u}$.

Из всего изложенного выше следует, что каждое полувекторное уравнение допускает однозначное расщепление на α- и β-уравнения. Таким образом, естественно вместо *общих* полувеличин и, соответственно, полууравнений, рассмотреть те два типа симметрии (α) и, соответственно, (β), которые, согласно только что доказанному, представляют в сущности один и единственный специальный тип.

Для образования дифференциальных уравнений нам необходимы выражения вида:

$$E^{r}_{\sigma\tau}\psi^{\rho}_{;\,r} \text{ и } h^{\alpha r}E_{\alpha\sigma\tau}\psi^{\sigma}_{;\,r} .$$

Как расщепляются такие выражения, когда мы образуем их для некоторого α- и, соответственно, β-вектора? Это становится ясным только после изучения характера выражения $E_{\varepsilon\sigma\tau}\psi^{\sigma}$ $(= E_{\varepsilon\bar{\bar{\tau}}})$ относительно индекса τ[14]. Можно, естественно, расщепить (однозначно) E-тензор относительно индексов σ и τ следующим образом:

$$E_{\varepsilon\sigma\tau} = \underset{\alpha}{E}_{\varepsilon\sigma\tau} + \underset{\beta}{E}_{\varepsilon\sigma\tau} = \quad \text{(Расщепление относительно индекса σ)}$$

$$= (\underset{\alpha\alpha}{E}_{\varepsilon\sigma\tau} + \underset{\alpha\beta}{E}_{\varepsilon\sigma\tau}) = (\underset{\beta\alpha}{E}_{\varepsilon\sigma\tau} + \underset{\beta\beta}{E}_{\varepsilon\sigma\tau}) \quad \text{(Расщепление обеих частей относительно индекса τ).}$$

....

[14] Тензор с полуиндексами в любом случае может быть естественным образом расщеплен на тензоры α- и β-типа.

Введем теперь расщепление [15]

$$\left.\begin{aligned} E &= \underset{1}{E} + \underset{2}{E}, \\ \underset{1}{E} &= E_{\underset{\alpha\beta}{\varepsilon\sigma\tau}} + E_{\underset{\beta\alpha}{\varepsilon\sigma\tau}}, \\ \underset{2}{E} &= E_{\underset{\alpha\alpha}{\varepsilon\sigma\tau}} + E_{\underset{\beta\beta}{\varepsilon\sigma\tau}}. \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

Легко обнаружить, что скалярное произведение двух α-полувекторов (соответственно двух β-полувекторов) равно нулю. Отсюда можно заключить, что величина $\underset{1}{E}_{\varepsilon\sigma\tau}\,\psi^\sigma$ по отношению к τ имеет α- и, соответственно, β-характер, если ψ является α- и, соответственно, β-полувектором. Наоборот, $\underset{2}{E}_{\varepsilon\sigma\tau}\,\psi^\sigma$ делает из α-величины ψ β-величину относительно индекса τ и из β-величины ψ α-величину. Как выражается это расщепление через постоянные $a_{(w)}$, которые входят в выражение для E линейно? Чтобы узнать это, мы вычислим $E_{\varepsilon\sigma\tau}\,\underset{\beta}{\psi^\sigma}$ и $E_{\varepsilon\sigma\tau}\,\underset{\alpha}{\psi^\sigma}$; по нашему определению для $\underset{1}{E}$ и $\underset{2}{E}$ существуют следующие соотношения:

$$\left.\begin{aligned} E_{\varepsilon\sigma\tau}\underset{\beta}{\psi^\sigma} &= \begin{cases} \underset{\beta}{\chi_{\varepsilon\tau}} & \text{для } E = \underset{1}{E}. \\ \underset{\alpha}{\chi_{\varepsilon\tau}} & \text{для } E = \underset{2}{E}, \end{cases} \\ E_{\varepsilon\sigma\tau}\underset{\alpha}{\psi^\sigma} &= \begin{cases} \underset{\alpha}{\chi_{\varepsilon\tau}} & \text{для } E = \underset{1}{E}, \\ \underset{\beta}{\chi_{\varepsilon\tau}} & \text{для } E = \underset{2}{E}. \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{68}$$

Для нашей цели нужно исследовать последние соотношения при $\varepsilon = 1$. Левая часть первой системы (68) при $\tau = 1,\ldots,4$ равна:

$$\left.\begin{aligned} &(a_1 - ia_2)\underset{\beta}{\psi^1} + (a_3 + a_4)\underset{\beta}{\psi^3} \\ &(a_2 + ia_1)\underset{\beta}{\psi^1} + (-ia_4 - ia_3)\underset{\beta}{\psi^3} \\ &(a_3 + a_4)\underset{\beta}{\psi^1} + (-a_1 + ia_2)\underset{\beta}{\psi^3} \\ &(a_4 + a_3)\underset{\beta}{\psi^1} + (-ia_2 + a_1)\underset{\beta}{\psi^3}. \end{aligned}\right\} \tag{68a}$$

[15] Четыре специальных E-тензора, возникающих при расщеплении общего E-тензора, являются численными инвариантами, так как они составлены из инвариантов E и v. Они имеют общий вид (48) при определенном выборе $a_{(t)}$.

Чтобы это было величиной $\underset{\beta}{\chi}{}_{\bar{1}\bar{\bar{\tau}}}$, должно выполняться, согласно (65), равенство $a_3 + a_4 = 0$. Последнее равенство, таким образом, является необходимым условием для $\underset{1}{E}$.

Соответствующие выражения (при $\varepsilon = 1$, $\tau = 1, \ldots, 4$) для левой части второй системы (68) получаются из (68a), если изменить знаки вторых членов во всех скобках. Рассуждение, аналогичное приведенному выше, даст тогда для $\underset{1}{E}$ дополнительное условие $a_3 - a_4 = 0$.

Итак, $\underset{1}{E}$ характеризуется $a_3 = a_4 = 0$. Аналогично, для $\underset{2}{E}$ при помощи соответствующих соображений получается из (68), (68a) условие $a_1 = a_2 = 0$.

Мы можем теперь дополнить разложение $\underset{1}{E}$ и, соответственно, $\underset{2}{E}$, произведенное во втором и третьем равенствах (67).

А именно: $\underset{\alpha\beta}{E}{}_{\varepsilon\sigma\tau}$ является некоторым $\underset{1}{E}$ $(a_3 = a_4 = 0)$ особой природы:

$$\underset{\alpha\beta}{E}{}_{\varepsilon\sigma\tau}\underset{\alpha}{\Psi}{}^{\sigma} = 0.$$

Если обозначить через A_1, A_2 соответствующие постоянные a_1, a_2 в выражении для $\underset{\alpha\beta}{E}{}_{\varepsilon\sigma\tau}$, то из системы, соответствующей (68a) (не выписанной здесь), следует $A_1 + iA_2 = 0$.

Аналогично, для второго слагаемого $\underset{1}{E}$ $(\underset{\beta\alpha}{E}{}_{\varepsilon\sigma\tau})$ получаются четыре постоянные B_1, B_2, 0, 0, причем $B_1 - iB_2 = 0$. Из равенств $a_1 = A_1 + B_1$ и $a_2 = A_2 + B_2$ получается:

$$A_1 = \frac{a_1 - ia_2}{2}, \qquad B_1 = \frac{a_1 + ia_2}{2}.$$

Аналогичное исследование можно провести для расщепления $\underset{2}{E}$. Так для четырех тензоров E получим

$$\begin{aligned}
\underset{\alpha\beta}{E}{}_{\varepsilon\sigma\tau} &= \frac{a_1 - ia_2}{2} E_{\varepsilon\sigma\tau}(1, i, 0, 0), \\
\underset{\beta\alpha}{E}{}_{\varepsilon\sigma\tau} &= \frac{a_1 + ia_2}{2} E_{\varepsilon\sigma\tau}(1, -i, 0, 0), \\
\underset{\alpha\alpha}{E}{}_{\varepsilon\sigma\tau} &= \frac{a_3 + a_4}{2} E_{\varepsilon\sigma\tau}(0, 0, 1, 1), \\
\underset{\beta\beta}{E}{}_{\varepsilon\sigma\tau} &= \frac{a_3 - a_4}{2} E_{\varepsilon\sigma\tau}(0, 0, 1, -1),
\end{aligned} \tag{69}$$

где E (a_1, a_2, a_3, a_4) обозначает зависимость E от четырех постоянных $a_{(w)}$.

Самый общий E-тензор допускает, согласно равенствам (69), линейное представление через четыре специальных E-тензора (69), которые полностью определены их α- и β-характером (с точностью до несущественных множителей). Эти четыре полностью определенных специальных E-тензора могут согласно (66) переводить α-, β-полувекторы друг в друга[16]; последние тем самым играют роль одного единственного тензора (так же как в обычной теории тензоров контравариантный тензор является лишь иной записью ковариантного тензора). Таким образом, мы можем говорить о полностью определенном E-тензоре (но по отношению к специальным полутензорам). Теперь мы можем записать уравнения (58) для специальных (α, β)-полувекторов, используя выражения для $\underset{\alpha\beta}{E_{\varepsilon\sigma\tau}}$, $\underset{\beta\alpha}{E_{\varepsilon\sigma\tau}}$

$$\left.\begin{aligned} \underset{\alpha\beta}{E}{}^{r}_{\bar\sigma\bar{\bar\tau}}\,\underset{\beta}{\chi}{}^{\bar\sigma}{}_{;r} &= \alpha\,\underset{\beta}{\psi}{}_{\bar{\bar\tau}}\,, \\ \underset{\beta\alpha}{E}{}^{r}_{\bar\sigma\bar{\bar\tau}}\,\underset{\beta}{\psi}{}^{\bar{\bar\tau}}{}_{;r} &= \beta\,\underset{\beta}{\chi}{}_{\bar\sigma}\,, \end{aligned}\right\} \qquad (70)$$

где

$$\underset{\alpha\beta}{E}{}^{r}_{\bar\sigma\bar{\bar\tau}} = h^{\lambda r}\,\underset{\alpha\beta}{E}{}_{\lambda\bar\sigma\bar{\bar\tau}}. \qquad (71)$$

§ 10. Связь со спинорами

Так как специальные полувекторы (α, β) имеют только две независимые компоненты, то каждому такому полувектору $\underset{\alpha}{\lambda}{}_{\bar\sigma}$ можно поставить в соответствие величину нового рода только с двумя компонентами, α-спинор первого рода, в качестве компонент которого возьмем:

$$\left.\begin{aligned} \underset{\alpha}{\lambda}{}_1\,(= -\,i\underset{\alpha}{\lambda}{}_2) &= \underset{\alpha}{p}{}^1, \\ \underset{\alpha}{\lambda}{}_3\,(= \underset{\alpha}{\lambda}{}_4) &= \underset{\alpha}{p}{}^2. \end{aligned}\right\} \qquad (72)$$

---

[16] Величины $\underset{\alpha\beta}{E_{\varepsilon\sigma\tau}}, \ldots$, которые с точностью до постоянного множителя равны заданным соотношениями (69) величинам, могут быть определены так, что при выполнении соответствующих $\underset{2}{\mu}$- или $\underset{2}{\nu}$-операций [аналогичных (66)], они переходят *непосредственно* друг в друга. При выводе уравнений удобно ввести E-тензоры, нормированные именно таким образом.

Точно так же β-полувектору первого рода $\underset{\beta}{\nu^{\bar\sigma}}$ поставим в соответствие β-спинор первого рода $\underset{\beta}{q}$:

$$\left.\begin{aligned} \underset{\beta}{\nu_1}\,(=i\underset{\beta}{\nu_2}) &= \underset{\beta}{q_1}, \\ \underset{\beta}{\nu_3}\,(=-\underset{\beta}{\nu_4}) &= \underset{\beta}{q_2}. \end{aligned}\right\} \tag{72}$$

Положение индексов у величин p и q будет оправдано ниже. Совершенно аналогичным образом введем α- и β-спиноры второго рода. Из определения следует при этом, что комплексно сопряженные α- и β-спиноры первого рода являются соответственно α- и β-спинорами второго рода.

Если образовать выражение:

$$g^{\bar\sigma\bar\tau}\underset{\alpha}{\lambda_{\bar\sigma}}\underset{\beta}{\nu_{\bar\tau}} = 2\,(\underset{\alpha}{p^1}\underset{\beta}{q_1} + \underset{\alpha}{p^2}\underset{\beta}{q_2}), \tag{73}$$

то в нем можно найти обоснование сделанного нами выбора расположения индексов. Благодаря этому появляется возможность опускать значки α и β.

Образуем для двух α-величин $\underset{\alpha}{\lambda}$ и $\underset{\alpha}{\mu}$ инвариант

$$\underset{2}{v^{\bar\sigma\bar\tau}}\underset{\alpha}{\lambda_{\bar\sigma}}\underset{\alpha}{\mu_{\bar\tau}} = 2i\,(p^1r^2 - p^2r^1), \tag{74}$$

где r — спинор, соответствующий полувектору μ. Из (74) следует, что

$$\eta_{\sigma\tau} = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix} \tag{75}$$

является (ковариантным) спин-тензором, который обычно используется в теории спиноров как «метрический тензор». Из соотношения (74) следует далее, что преобразования всех спиноров унимодулярны.

Как видно, теория спиноров получается из теории полувекторов. Однако вследствие более простого закона преобразования полувекторы, по-видимому, более предпочтительны, чем спиноры.

Пять работ (статьи 72—75) относятся к последнему периоду работы Эйнштейна над развитием квантовой механики. Неудовлетворенный самими основами этой работы, он так и не смог принять нового описания физического мира, полемике с которым он отдал свои последние силы (статьи 76—79).

1933

73

УРАВНЕНИЯ ДИРАКА ДЛЯ ПОЛУВЕКТОРОВ*

(Совместно с В. Майером)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение[1]. Краткий обзор теории полувекторов и полутензоров[2]

В этой работе приводятся необходимые сведения из теории полувекторов в той степени, в какой это необходимо читателям для понимания. В соответствии с объемом настоящей работы мы ограничиваемся пространством специальной теории относительности. Введя прямоугольные декартовы координаты ($g_{11} = g_{22} = g_{33} = -g_{44} = 1$, остальные $g_{ik} = 0$), мы

....

* *Die Diracgleichungen für Semivektoren.* (Mit W. Mayer.) Proc. Acad. Wet. (Amsterdam), 1933, 36, 497—516. (Доложено на заседании 27 мая 1933 г.)

[1] См. A. E i n s t e i n, W. M a y e r. Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., Phys.-math. Kl., 1932, 522. (Статья 72.)

[2] Мы с благодарностью отмечаем здесь, что эти исследования мы предприняли по настойчивому требованию Эренфеста дать логически простой и прозрачный анализ спиноров.

определим тензоры $c_{\sigma\tau}$, где σ и $\tau = 1\ldots4$, вида

$$c_{\sigma\tau} = cg_{\sigma\tau} + v_{\sigma\tau}, \qquad (1)$$

причем антисимметричные $v_{\sigma\tau}$ удовлетворяют определяющему соотношению (v-уравнению)[3]

$$v_{\sigma\tau} = -\frac{1}{2}\sqrt{g}\,\eta_{\sigma\tau\mu\nu}v^{\mu\nu}, \qquad g = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}. \qquad (1')$$

Так как $\sqrt{g} = i$, то в соответствии с соотношением ($1'$) величины $v_{\sigma\tau}$ являются комплексными тензорами и, как показывает далее ($1'$), полностью определяются своими тремя компонентами (например, v_{12}, v_{13}, v_{14}). Самые общие тензоры $c_{\sigma\tau}$, определенные соотношением (1), содержат четыре комплексных постоянных.

Поскольку величины $c_{\sigma\tau}$ комплексные, то кроме них существуют сопряженные величины $\bar{c}_{\sigma\tau}$, которые, однако, отличаются от величин $c_{\sigma\tau}$, так как в соответствии с ($1'$) $\bar{v}_{\sigma\tau}$ удовлетворяют соотношению

$$\bar{v}_{\sigma\tau} = \frac{1}{2}\sqrt{g}\,\eta_{\sigma\tau\mu\nu}\bar{v}^{\mu\nu}\left(\overline{\sqrt{g}} = -\sqrt{g}\right). \qquad (1'')$$

Для двух заданных величин c ($c_{\sigma\tau}$ и $c'_{\sigma\tau}$) существует *фундаментальное* правило перестановки:

$$c_{\sigma\tau}\bar{c}'^{\tau}_{\rho} = \bar{c}'_{\sigma\tau}c^{\tau}_{\rho}. \qquad (2)$$

Однако соотношение (2) является еще более содержательным. Если $c'_{\sigma\tau} = c'\,g_{\sigma\tau} + v'_{\sigma\tau}$ есть самый общий c-тензор, то совокупность тензоров $c_{\sigma\tau}$, для которых выполняется соотношение (2) и которые, следовательно, удовлетворяют правилу перестановки относительно любого c-тензора, совпадает с совокупностью только таких тензоров.

Но отсюда следует, что произведение $c_{\sigma\tau}c'^{\tau}_{\rho}$ двух c-тензоров ($c_{\sigma\tau}$, $c'_{\sigma\tau}$) снова есть c-тензор. Из соотношения (1) видно, что наряду с $c_{\sigma\tau}$ c-тензором является также $c'_{\sigma\tau} = c_{\tau\sigma}$. Таким образом, вместе с $c_{\sigma\tau}$ c-тензором будут также величины $c_{\sigma\tau}c^{\sigma}_{\rho}$, и вследствие симметрии их по τ и ρ должно вы-

---

[3] Тензор $\eta_{\sigma\tau\mu\nu}$ антисимметричен по всем индексам и $\eta_{1234} = 1$. $T_{\sigma\tau\mu\nu} = \sqrt{g}\,\eta_{\sigma\tau\mu\nu}$ и $T^{\sigma\tau\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{g}}\eta_{\sigma\tau\mu\nu}$ обладают тензорным характером.

полняться, в соответствии с (1), равенство

$$c_{\sigma\tau}\, c^{\sigma}_{\rho} = \varphi g_{\tau\rho}.$$

Производя суммирование ($\tau=\rho$) и определяя φ, получаем важную формулу

$$c_{\sigma\tau}\, c^{\sigma}_{\rho} = \left(\frac{1}{4}\, c_{\alpha\beta} c^{\alpha\beta}\right) g_{\tau\rho}. \tag{3}$$

Если $|c_{\sigma\tau}| = \Delta$ означает определитель $c_{\sigma\tau}$, то формула (3) дает

$$\Delta^2 = \left(\frac{1}{4}\, c_{\alpha\beta}\, c^{\alpha\beta}\right)^4. \tag{4}$$

Таким образом, обращение в нуль определителя $|c_{\alpha\beta}|$, соответствующее «вырождению $c_{\alpha\beta}$», характеризуется также условием $c_{\alpha\beta}\, c^{\alpha\beta} = 0$ [4].

Если смотреть на величины $c_{\alpha\beta}$ как на комплексную матрицу преобразования, то в соответствии с формулой (3) они представляют собой вращение с одновременным растяжением [5]. Это приводит нас к следующему правилу составления «произведения»:

$$a_{\sigma\rho} = c_{\sigma\tau}\, \bar{c}^{\tau}_{\rho}. \tag{5}$$

В силу соотношения (2) величины $a_{\sigma\rho}$ вещественны ($\bar{a}_{\sigma\rho} = a_{\rho\sigma}$); полагая далее $c_{\alpha\beta}\, c^{\alpha\beta} = 4\varphi$, мы сразу получаем из (2), (3) и (5)

$$a_{\sigma\mu}\, a^{\sigma}_{\nu} = \varphi\bar{\varphi} g_{\mu\nu}. \tag{5'}$$

Величины $a_{\sigma\rho}$, рассматриваемые как матрица преобразования, определяют вещественное лоренцово вращение с одновременным растяжением. Если $\varphi = 1$, то $c_{\sigma\tau}$ определяют комплексное и $a_{\sigma\tau}$ — вещественное лоренцово вращение. Можно также доказать, что, наоборот, всякое вещественное лоренцово вращение $a_{\sigma\rho}$, если оно может быть получено из инвариантности величин $g_{\sigma\tau}$ при вещественном бесконечно малом вращении (тогда мы будем называть его собственным вращением), имеет представление (5). С точностью до тривиального [наряду с (5)] равенства $a_{\sigma\rho} = (-c_{\sigma\tau})(-\bar{c}^{\tau}_{\rho})$, это представление единственное, если $c_{\sigma\tau}$ также определяют лоренцово вращение.

....

[4] Точное соотношение между Δ и $c_{\alpha\beta}\, c^{\alpha\beta}$ имеет вид

$$\Delta = -\left(\frac{1}{4}\, c_{\alpha\beta}\, c^{\alpha\beta}\right)^2. \tag{4'}$$

[5] Мы будем говорить тогда кратко об «обобщенном» преобразовании Лоренца.

Между элементами $a_{\sigma\tau}$ группы собственных лоренцовых вращений и элементами лоренцовых вращений $c_{\sigma\tau}$ ($c_{\alpha\beta}\, c^{\alpha\beta} = 4$) существует поэтому сопоставление $a_{\sigma\tau} \rightleftarrows c_{\sigma\tau}$, определяемое соотношением (5).

Но такое сопоставление, как опять видно из (2), есть изоморфизм; это является математической основой для введения полувекторов и полутензоров.

Если мы произведем преобразование Лоренца над декартовыми координатами

$$x'_i = a_i^k x_k, \tag{6}$$

то полувектор «первого рода» $\rho_{\bar{\alpha}}$ по определению преобразуется по закону [6]

$$\rho'_{\bar{\alpha}} = \bar{c}_{\alpha}^{\beta}\, \rho_{\bar{\beta}}, \tag{6'}$$

а полувектор «второго рода» $\sigma_{\bar{\bar{\alpha}}}$ по закону

$$\sigma'_{\bar{\bar{\alpha}}} = c_{\alpha}^{\beta}\, \sigma_{\bar{\bar{\beta}}}\,. \tag{6''}$$

При этом между a_i^k и преобразованием Лоренца c_{α}^{β} существует соотношение (5).

Сопряженной величиной для полувектора одного рода, по определению, является полувектор другого рода.

Если $C_{\sigma\tau}$ есть некоторый c-тензор и $c_{\sigma\tau}$ — лоренцов c-тензор ($c_{\alpha\beta}\, c^{\alpha\beta} = 4$), то в соответствии с формулой (3) из равенства

$$C_{\sigma\tau}\, \bar{c}_{\rho}^{\tau} = \bar{c}_{\sigma\tau}\, C_{\rho}^{\tau} \tag{2'}$$

после умножения на $\bar{c}_{\nu}^{\beta}$ следует

$$C_{\sigma\nu} = \bar{c}_{\sigma}^{\tau}\, \bar{c}_{\nu}^{\rho}\, C_{\tau\rho}. \tag{7}$$

Сравнение с (6′) показывает, что всякая величина $c_{\sigma\tau}$, рассматриваемая как полутензор первого рода, численно инвариантна. Пользуясь нашими обозначениями полуиндексов, мы можем также сказать кратко: величины $C_{\bar{\tau}\bar{\sigma}}$ — численные инварианты.

В частности, это относится к величинам $g_{\bar{\sigma}\bar{\tau}}$ ($c_{\sigma\tau}$, матрица преобразования полувектора есть матрица лоренцова преобразования).

---

[6] Индекс (греческий) с одной чертой характеризует полувеличину первого рода, индекс с двумя чертами — полувеличину второго рода.
Там, где характер индекса сохраняется (как пространственного индекса или полуиндекса первого или второго рода), черту (две черты) над соответствующим индексом дальше мы будем опускать.

Так же доказывается, что $C_{\bar{\bar{\sigma}}\bar{\bar{\tau}}}$ и, в частности $g_{\bar{\bar{\sigma}}\bar{\bar{\tau}}}$, инвариантны. («Поднятие» и «опускание» полуиндексов производится с помощью метрического тензора $g_{\sigma\tau} = g_{\bar{\sigma}\bar{\tau}} = g_{\bar{\bar{\sigma}}\bar{\bar{\tau}}}$ пространства R_4.)

Кроме этих *численно инвариантных* тензоров второго ранга выступают в качестве простейшего такого же тензора фундаментальный E-тензор третьего ранга, $E^{r\bar{\sigma}\bar{\bar{\tau}}}$, зависящий от четырех постоянных $a_{(t)}$.

Он имеет вид

$$E_{rs\bar{t}} = g_{rs}\, a_{(t)} + g_{rt}\, a_{(s)} - g_{st}\, a_{(r)} - \sqrt{g}\, \eta_{rstw}\, a^{(w)}, \qquad a^{w} = g^{wt}\, a_{(t)}. \tag{8}$$

Если величины $a_{(t)}$ вещественны, то формула (8) дает

$$\bar{E}_{r\bar{s}\bar{\bar{t}}} = E_{r\bar{t}\bar{\bar{s}}} \quad (\text{вещественные } a_{(t)}). \tag{9}$$

В настоящей работе исследуется самая общая система линейных уравнений первого порядка для двух полувекторов $\psi_{\bar{\sigma}}$ и $\chi_{\bar{\bar{\sigma}}}$:

$$\left.\begin{aligned} E^{r\bar{\sigma}\bar{\bar{\rho}}}\,(\chi_{\bar{\bar{\rho}},r} - i\varepsilon\chi_{\bar{\bar{\rho}}}\,\varphi_r) &= c^{\bar{\bar{\nu}}\bar{\bar{\sigma}}}\,\psi_{\bar{\bar{\nu}}}, \\ E^{*r\bar{\sigma}\bar{\bar{\rho}}}\,(\psi_{\bar{\sigma},r} - i\varepsilon\psi_{\bar{\sigma}}\,\varphi_r) &= -\bar{c}^{\bar{\bar{\rho}}\bar{\bar{\nu}}}\,\chi_{\bar{\bar{\nu}}}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

(Здесь E имеет постоянные $a_{(t)}$, E^* — постоянные $a^*_{(t)}$.) Эта система получается варьированием самой общей возможной функции Гамильтона (§ 1). В уравнениях (10) φ_r означает векторный потенциал электромагнитного поля.

§ 1. Функция Гамильтона и уравнения поля

Гамильтониан полного поля имеет вид

$$H = H_1 + H_2 + H_3,$$

где H_1 означает скаляр метрической кривизны, H_2 — скаляр электромагнитного поля ($\varphi_{\alpha\beta}\varphi^{\alpha\beta}$) и H_3 — искомый нами скаляр, зависящий от электромагнитного векторного потенциала φ_r и двух полувекторов $\psi_{\bar{\sigma}}$ и $\chi_{\bar{\bar{\sigma}}}$. При этом скаляр H_3 довольно жестко определяется следующими двумя условиями.

а) Он должен быть вещественным.

б) Он должен содержать названные величины таким образом, чтобы результирующая система уравнений была по отношению к полувеличинам линейной и первого порядка, а также существенно определяла только антисимметричные производные φ_r (φ-условие).

Эти два условия приводят сначала к следующей форме H_3, причем мы пока ограничимся специальной теорией относительности. (Это ограниче-

ние, в соответствии с результатами нашей прежней работы, несущественно, поскольку там было показано, как надо составлять общековариантные выражения.) Если A, B — вещественные постоянные, то

$$\left.\begin{aligned} H_3 = {} & E^i_{\sigma\tau}(\psi^\sigma_{,i} - i\varepsilon\psi^\sigma\varphi_i)\overline{\psi}^\tau + \overline{E}^i_{\sigma\tau}(\overline{\psi}^\sigma_{,i} + i\varepsilon\overline{\psi}^\sigma\varphi_i)\psi^\tau + \\ & + iA\,[E^i_{\sigma\tau}(\psi^\sigma_{,i} - i\varepsilon\psi^\sigma\varphi_i)\overline{\psi}^\tau - \overline{E}^i_{\sigma\tau}(\overline{\psi}^\sigma_{,i} + i\varepsilon\overline{\psi}^\sigma\varphi_i)\psi^\tau] + \\ & + E^{i*}_{\sigma\tau}(\overline{\chi}^\sigma_{,i} + i\varepsilon\overline{\chi}^\sigma\varphi_i)\chi^\tau + \overline{E}^{i*}_{\sigma\tau}(\chi^\sigma_{,i} - i\varepsilon\chi^\sigma\varphi_i)\overline{\chi}^\tau + \\ & + iB\,[E^{i*}_{\sigma\tau}(\overline{\chi}^\sigma_{,i} + i\varepsilon\overline{\chi}^\sigma\varphi_i)\chi^\tau - \overline{E}^{i*}_{\sigma\tau}(\chi^\sigma_{,i} - i\varepsilon\chi^\sigma\varphi_i)\overline{\chi}^\tau] + \\ & + C_{\sigma\tau}\psi^\sigma\overline{\chi}^\tau + \overline{C}_{\sigma\tau}\overline{\psi}^\sigma\chi^\tau. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

При этом важно отметить, что «φ-условие» (инвариантность H_3 относительно поочередной замены φ_i, ψ^σ, χ^σ на $\varphi_i + \frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial\alpha}{\partial x_i}$, $\psi^\sigma e^{i\alpha}$, $\chi^\sigma e^{i\alpha}$) позволяет ввести только *одну-единственную* постоянную ε.

Если $a_{(t)} = \alpha_t + i\beta_t$ и $\overset{*}{a}_{(t)} = \overset{*}{\alpha}_t + i\overset{*}{\beta}_t$ означают систему постоянных в E и E^* соответственно, то выполняются равенства

$$E^i_{\sigma\tau} = E^i_{\sigma\tau}(\alpha) + iE^i_{\sigma\tau}(\beta) \text{ и } \overline{E}^i_{\sigma\tau} = E^i_{\tau\sigma}(\alpha) - iE^i_{\tau\sigma}(\beta).$$

Тогда две первые строки соотношения (1) принимают вид:

$$\begin{aligned} & E^i_{\sigma\tau}(\alpha)(\psi^\sigma_{,i} - i\varepsilon\psi^\sigma\varphi_i)\overline{\psi}^\tau + E^i_{\tau\sigma}(\alpha)(\overline{\psi}^\sigma_{,i} + E\overline{\psi}^\sigma\varphi_i)\psi^\tau + \\ & + [E^i_{\sigma\tau}(\beta)(\psi^\sigma_{,i} - i\varepsilon\psi^\sigma\varphi_i)\overline{\psi}^\tau - E^i_{\tau\sigma}(\beta)(\psi^\sigma_{,i} + i\varepsilon\overline{\psi}^\sigma\varphi_i)\psi^\tau]\,i + \\ & + iA\,[E^i_{\sigma\tau}(\alpha)(\psi^\sigma_{,i} - i\varepsilon\psi^\sigma\varphi_i)\overline{\psi}^\tau - E^i_{\tau\sigma}(\alpha)(\overline{\psi}^\sigma_{,i} + i\varepsilon\overline{\psi}^\sigma\varphi_i)\psi^\tau] - \\ & - A\,[E^i_{\sigma\tau}(\beta)(\psi^\sigma_{,i} - i\varepsilon\psi^\sigma\varphi_i)\overline{\psi}^\tau + E^i_{\tau\sigma}(\beta)(\overline{\psi}^\sigma_{,i} + i\varepsilon\overline{\psi}^\sigma\varphi_i)\psi^\tau]. \end{aligned}$$

Первая и последняя строки при вариации не дают ничего, а потому могут быть отброшены, но две другие строки, если положить

$$\gamma_t = \beta_t + A\alpha_t,$$

дают

$$i\,[E^i_{\sigma\tau}(\gamma)(\psi^\sigma_{,i} - i\varepsilon\psi^\sigma\varphi_i)\overline{\psi}^\tau - E^i_{\sigma\tau}(\psi^\tau_{,i} + i\varepsilon\overline{\psi}^\tau\varphi_i)\overline{\psi}^\sigma].$$

Значит, без ограничения общности, вместо выражения (1) в качестве дополнительного гамильтониана (с точностью до множителя i) можем взять

$$\left.\begin{aligned} & E^i_{\sigma\tau}(\psi^\sigma_{,i} - i\varepsilon\psi^\sigma\varphi_i)\overline{\psi}^\tau - E^i_{\sigma\tau}\psi^\sigma(\overline{\psi}^\tau_{,i} + i\varepsilon\overline{\psi}^\tau\varphi_i) - E^{i*}_{\sigma\tau}(\overline{\chi}^\sigma_{,i} + i\varepsilon\overline{\chi}^\sigma\varphi_i)\chi^\tau + \\ & + E^{i*}_{\sigma\tau}\chi^\sigma(\chi^\tau_{,i} - i\varepsilon\chi^\tau\varphi_i) + C_{\sigma\tau}\psi^\sigma\overline{\chi}^\tau - \overline{C}_{\sigma\tau}\overline{\psi}^\sigma\chi^\tau, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

где постоянные в E и E^* теперь вещественны. Ниже они опять будут обозначаться буквами a и a^*. Варьируя функцию (2) по ψ и χ,

мы получаем «уравнения Дирака»[7]

$$\left.\begin{aligned} E^{i}_{\sigma\tau}(\psi^{\sigma}_{,\,i} - i\varepsilon\psi^{\sigma}\varphi_i) &= +\,\overline{C}_{\tau\sigma}\chi^{\sigma}, \\ E^{i*}_{\sigma\tau}(\chi^{\tau}_{,\,i} - i\varepsilon\chi^{\tau}\varphi_i) &= -\,C_{\tau\sigma}\psi^{\tau}. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Вектор тока получается из выражения (2) варьированием по φ_i и имеет вид

$$J^i = E^{i}_{\sigma\tau}\psi^{\sigma}\overline{\psi}^{\tau} + E^{i*}_{\sigma\tau}\overline{\chi}^{\sigma}\chi^{\tau}. \quad (4)$$

Как следствие из системы уравнений (3) должно выполняться равенство

$$J^{i}_{,i} = 0. \quad (5)$$

§ 2. Уравнения Дирака

Система уравнений (3) § 1

$$\left.\begin{aligned} E^{r\sigma\tau}(\psi_{\sigma,\,r} - i\varepsilon\psi_{\sigma}\varphi_r) &= \overline{C}^{\tau\rho}\chi_{\rho}, \\ E^{r\sigma\tau*}(\chi_{\tau,\,r} - i\varepsilon\chi_{\tau}\varphi_r) &= -\,C^{\rho\sigma}\psi_{\rho}, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

наряду с постоянной ε имеет 8 вещественных постоянных a_i, $\overset{*}{a}_i$ в E и еще четыре комплексных постоянных (C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}), определяющих величины $C^{\rho\sigma}$ в правой части. Всего, кроме ε, получается 16 вещественных постоянных.

Но это число постоянных можно значительно уменьшить, заменяя величины χ_{τ} на величины $\underset{\sim}{\chi}_{\nu}$ с помощью невырожденного $\bar{c}^{\nu}_{\tau}$-преобразования

$$\chi_{\tau} = \bar{c}^{\nu}_{\tau}\underset{\sim}{\chi}_{\nu}, \quad (2)$$

и величины ψ_{σ} на величины $\underset{\sim}{\psi}_{\mu}$ с помощью невырожденного $\bar{c}'^{\mu}_{\tau}$-преобразования

$$\psi_{\sigma} = c'^{\mu}_{\sigma}\underset{\sim}{\psi}_{\mu}. \quad (3)$$

Из функции Гамильтона (2) § 1 видно, что при этом E переходит в $\underset{\sim}{E}$:

$$\underset{\sim}{E}^{i}_{\mu\nu} = E^{i}_{\sigma\tau}c'^{\sigma}_{\mu}\bar{c}'^{\tau}_{\nu} \quad (4)$$

и E^* — в $\underset{\sim}{E}^*$:

$$\underset{\sim}{E}^{i*}_{\mu\nu} = E^{i*}_{\sigma\tau}c^{\sigma}_{\mu}\bar{c}^{\tau}_{\nu}.\ ^{8} \quad (4')$$

---

[7] В этих уравнениях существенно появление инвариантных относительно преобразования множителей C в правой части.

[8] Разумеется, $\underset{\sim}{E}$ также является инвариантом, т. е. величиной, однотипной величине E.

Какие преобразования величин a в $\underset{\sim}{a}$ и a^* в $\underset{\sim}{a}^*$ соответствуют преобразованиям E (4) или (4′)?

Подставляя в соотношение

$$E^{i\tau\,\prime}_{\mu} = E^{i\sigma\tau}\, c_{\mu\sigma} \tag{5}$$

поочередно значения 1, 1, 1; 2, 2, 2; 3, 3, 3 и 4, 4, 4 для i, μ, τ, мы сразу получаем

$$a_i' = c_{ik}\, a^k, \tag{5′}$$

где a, a' — значения постоянных в E, E'. Совершенно аналогично из соотношения

$$E^{i\sigma\,\prime\prime}_{\nu} = E^{i\sigma\tau\,\prime}\,\bar{c}_{\nu\tau} \tag{6}$$

следует соотношение

$$a_i'' = \bar{c}_{ik}\, a^{k\prime}. \tag{6′}$$

Тем самым выполняется уравнение

$$E^{i\,\prime\prime}_{\sigma\nu} = E^{i\mu\tau}\, c_{\sigma\mu}\,\bar{c}_{\nu\tau} \tag{7}$$

вместе с соотношением

$$a_i'' = \bar{c}_{ik}\, c^k_j\, a^j. \tag{7′}$$

Таким образом, преобразование (7) с учетом постоянных a в E порождает «обобщенное» вещественное преобразование Лоренца.

Поэтому, говоря о «псевдовекторе» (a_i) вместо системы четырех постоянных (a_i), мы имеем в виду это обстоятельство.

Таким же образом, по-видимому, целесообразно говорить о пространственно-подобных и временно-подобных $E^{i\sigma\tau}$, причем тензор E можно называть пространственно-подобным или временно-подобным, если псевдовектор (a_i) является соответственно пространственно-подобным или временно-подобным. Мы говорим также о вырожденном тензоре E, когда соответствующий псевдовектор является нулевым вектором $(a_i a^i = 0)$. Так как в соотношении (7′) мы имеем дело с собственным (обобщенным) преобразованием Лоренца, то с помощью $c_{\sigma\mu}$-преобразования (7) мы можем привести пространственно-подобный тензор E к виду $E^{i\sigma\tau}(1, 0, 0, 0)$[9] $(a^i = \delta^i_1)$ и временно-подобный тензор E — к виду $E^{i\sigma\tau}(0, 0, 0, 1)$ или $E^{i\sigma\tau}(0, 0, 0, -1) = -E^{i\sigma\tau}(0, 0, 0, 1)$ $(a^i = \delta^i_4)$. Вырожденный тензор E в этой работе мы не рассматриваем.

[9] Обозначение $E^{i\sigma\tau}(a^1, a^2, a^3, a^4)$ подразумевает, что в скобках указываются значения «контравариантных» a^i.

Таким образом, следует различать три главных случая.

I. E и E^* в выражении (2), § 1 пространственно-подобны;

II. E и E^* в выражении (2), § 1 временно-подобны;

III. E — пространственно-подобен, E^* — временно-подобен.

Мы рассматриваем в работе подробно случай (I), а при аналогичных исследованиях случаев (II) и (III) в соответствующем месте скажем, почему они, по нашему мнению, не встречаются в физических задачах.

§ 3. Главный случай: E и E^* пространственно-подобны. Первое приведение

Система уравнений (1) § 2 теперь выглядит так:

$$E^{r\sigma\tau}(\psi_{\sigma,\,r} - i\varepsilon\psi_\sigma\varphi_r) = \overline{C}^{\tau\rho}\chi_\rho,$$
$$E^{r\sigma\tau}(\chi_{\tau,\,r} - i\varepsilon\chi_\tau\varphi_r) = -C^{\rho\sigma}\psi_\rho, \tag{1}$$

причем обе величины E равны $E\ (1,\ 0,\ 0,\ 0)$, и эта система содержит кроме постоянной ε еще только четыре независимых комплексных постоянных $(C_{11},\ C_{12},\ C_{13},\ C_{14})$.

Преобразование ψ_σ в $\underset{\sim}{\psi}_\sigma$

$$\underset{\sim}{\psi}_\sigma = c_\sigma^\mu\,\psi_\mu, \tag{2}$$

как сразу видно из уравнений (1) или из функции Гамильтона (2), § 1, дает для первого тензора $E^{r\sigma\tau}$ в (1) и, соответственно, для $C^{\rho\sigma}$ новые значения

$$\underset{\sim}{E}_{\mu\nu}^{\tau} = E_{\sigma\tau}^{r}\,c_\mu^\sigma\,\bar{c}_\nu^\tau, \tag{3}$$

$$\underset{\sim}{C}_{\mu\tau} = C_{\sigma\tau}\,C_\mu^\sigma, \tag{3'}$$

тогда как тензор $E^{r\sigma\tau}$ во втором уравнении системы (1) остается неизменным.

Новые значения $\underset{\sim}{a}$ в $\underset{\sim}{E}$ получаются из соотношения (3) по формулам (7) и (7') § 2:

$$\underset{\sim}{a}^r = c_j^k\,\bar{c}_k^r\,a^j. \tag{4}$$

Теперь, не отказываясь от общей формы уравнений (1) с $E\ (1,\ 0,\ 0,\ 0)$, мы можем применить для дальнейшего приведения постоянных те обобщенные преобразования Лоренца c_j^k, которые преобразуют $\underset{\sim}{a}^j(1,\ 0,\ 0,\ 0)$ в $a^j(\pm 1,\ 0,\ 0,\ 0)$.

Наше требование для c_j^k приводит к уравнениям $\underset{\sim}{a}^r = c_{jk}\bar{c}^{kr}a^j$:

$$\left.\begin{aligned} \pm 1 &= c_{11}\bar{c}^{11} + c_{12}\bar{c}^{21} + c_{13}\bar{c}^{31} + c_{14}\bar{c}^{41} \\ 0 &= c_{11}\bar{c}^{12} + c_{12}\bar{c}^{22} + c_{13}\bar{c}^{32} + c_{14}\bar{c}^{42}, \\ 0 &= c_{11}\bar{c}^{13} + c_{12}\bar{c}^{23} + c_{13}\bar{c}^{33} + c_{14}\bar{c}^{43}, \\ 0 &= c_{11}\bar{c}^{14} + c_{12}\bar{c}^{24} + c_{13}\bar{c}^{34} + c_{14}\bar{c}^{44}. \end{aligned}\right\} \qquad (4')$$

Выразим c_{ik} в этой системе через следующие четыре величины

$$c_{11} = a, \ c_{23} = b, \ c_{34} = c, \ c_{42} = d. \qquad (5)$$

Тогда вследствие свойств симметрии c^{ik} имеем

$$c_{12} = ic, \ c_{13} = id, \ c_{14} = -ib, \ c_{22} = c_{33} = -c_{44} = a. \qquad (5')$$

Подставляя значения (5) и (5′) в уравнения (4), получаем

$$\pm 1 = a\bar{a} + b\bar{b} - c\bar{c} - d\bar{d}, \qquad (6)$$

$$\left.\begin{aligned} 0 &= a\bar{c} - c\bar{a} - b\bar{d} + d\bar{b}, \\ 0 &= a\bar{d} - d\bar{a} - c\bar{b} + b\bar{c}, \\ 0 &= a\bar{b} - b\bar{a} + d\bar{c} - c\bar{d}. \end{aligned}\right\} \qquad (6')$$

Обсудим сначала систему уравнений (6′). Если

$$a : b \neq \bar{a} : \bar{b}, \qquad (7)$$

то комплексные числа c и d можно выразить через a и b

$$c = pa + qb, \ d = ra + sb; \ p, \ q, \ r, \ s \text{ — вещественны}. \qquad (8)$$

Тогда система (6′) дает

$$q + r = 0, \ s - p = 0, \ 1 + rq - sp = 0 \qquad (9)$$

и, значит,

$$1 - r^2 - s^2 = 0. \qquad (9')$$

Следовательно, можно положить $r = \cos\alpha$, $s = \sin\alpha$, $p = \sin\alpha$, $q = -\cos\alpha$ и, в соответствии с этим,

$$c = a\sin\alpha - b\cos\alpha, \ d = a\cos\alpha + b\sin\alpha. \qquad (10)$$

Из равенств (10), в противоречие с уравнением (6), следует

$$a\bar{a} + b\bar{b} - c\bar{c} - d\bar{d} = 0. \tag{11}$$

Таким образом, с необходимостью имеем:

$$\frac{a}{b} = \frac{\bar{a}}{\bar{b}} = \lambda,$$

где λ, конечно, вещественная величина. Поэтому из последнего уравнения (6′) следует

$$\frac{c}{d} = \frac{\bar{c}}{\bar{d}} = \mu$$

с вещественным μ. Тогда два первых уравнения (6′) сводятся к $(\mu\lambda - 1)\times$ $\times(b\bar{d} - \bar{b}d) = 0$ и $(\lambda + \mu)(b\bar{d} - \bar{b}d) = 0$; так как равенства $\mu\lambda = 1$ и $\mu = -\lambda$ одновременно не могут выполняться, то должно быть

$$\frac{b}{d} = \frac{\bar{b}}{\bar{d}}.$$

В соответствии с этим единственным решением уравнений (6′) будет

$$\frac{a}{\bar{a}} = \frac{b}{\bar{b}} = \frac{c}{\bar{c}} = \frac{d}{\bar{d}}. \tag{12}$$

Комплексные числа a, b, c и d в соответствии с (12) должны быть расположены на одном луче в комплексной плоскости Гаусса. Направление этого луча в соответствии с уравнением (6) остается произвольным.

Рассмотрим далее такие $c_{\tau\nu}$, для которых a, b, c, d вещественны:

$$c_{11},\ c_{23},\ c_{34},\ c_{42} \text{ — вещественны.} \tag{13}$$

Но для каждой величины $c_{\tau\nu}$, удовлетворяющей условию (13), а, значит, и системе (6′), уравнение (6) дает

$$\pm 1 = c_{11}c^{11} + c_{23}c^{23} + c_{34}c^{34} + c_{42}c^{42} = \frac{1}{4}c_{\alpha\beta}c^{\alpha\beta}. \tag{13′}$$

Следовательно, такие величины $c_{\sigma\tau}$, сами по себе или умноженные на i, определяют комплексное преобразование Лоренца.

Теперь справедливы две следующие теоремы:

I. Если $c_{\tau k}$ и $c'_{\tau k}$ — две величины c, удовлетворяющие условию (13), то и их произведение $c_{\tau k}\, c'^{k}_{\tau}$ тоже будет такой величиной c.

II. Каждая величина $C_{\tau\rho}$ имеет однозначное разложение

$$C_{\tau\rho} = \underset{1}{C}_{\tau\rho} + i\underset{2}{C}_{\tau\rho}, \tag{14}$$

где $\underset{1}{C}$ и $\underset{2}{C}$ удовлетворяют условию (13).

Подставляя теперь в соотношение (2) $c_\tau^\mu = \delta_\tau^\mu\, e^{i\alpha}$, мы не изменяем E в (3), а только умножаем $c^{\rho\tau}$ на $e^{i\alpha}$ в (3′). Это значит, что в системе уравнений (1) $C^{\rho\tau}$ можно заменить на $C^{\rho\tau}\, e^{i\alpha}$. Если формула (14) дает разложение $C_{\tau\rho}$ правой части уравнения (1) на $\underset{1}{C}$ и $\underset{2}{C}$, обладающее свойством (13), то аналогичное разложение для $\underset{\sim}{C}_{\tau\rho}$ будет иметь вид:

$$\underset{\sim}{C}_{\tau\rho} = C_{\tau\rho}\, e^{i\alpha} = (\underset{1}{C}_{\tau\rho}\cos\alpha - \underset{2}{C}_{\tau\rho}\sin\alpha) + i\,(\underset{1}{C}_{\tau\rho}\sin\alpha + \underset{2}{C}_{\tau\rho}\cos\alpha). \qquad (14')$$

Таким образом,

$$\underset{\tilde{1}}{C}_{\tau\rho} = \underset{1}{C}_{\tau\rho}\cos\alpha - \underset{2}{C}_{\tau\rho}\sin\alpha. \qquad (15)$$

Если теперь при любом выборе α величины $\underset{\tilde{1}}{C}$ вырождены, т. е. всегда выполняется равенство

$$\underset{\tilde{1}}{C}_{\tau\rho}\,\underset{\tilde{1}}{C}^{\tau\rho} = 0, \qquad (16)$$

то с необходимостью выполняются также равенства

$$\underset{1}{C}_{\tau\rho}\,\underset{1}{C}^{\tau\rho} = \underset{2}{C}_{\tau\rho}\,\underset{2}{C}^{\tau\rho} = \underset{1}{C}_{\tau\rho}\,\underset{2}{C}^{\tau\rho} = 0. \qquad (17)$$

Но тогда, в соответствии с соотношением (14), величины $C_{\tau\rho}$ также будут вырожденными.

Следовательно, предполагая, что величины $C_{\tau\rho}$ невырождены:

$$C_{\tau\rho}\, C^{\tau\rho} \neq 0, \qquad (18)$$

мы знаем, что (возможно, при разрешенных изменениях $C_{\tau\rho}$) *величины $\underset{1}{C}_{\tau\rho}$ также невырождены*. Тогда в соотношениях (2), (3) и (3′) можно положить

$$c_\mu^\sigma = \rho\underset{1}{C}{}_\mu^\sigma, \qquad (19)$$

причем вещественная величина ρ определяется из уравнения (13′), принимающего вид

$$\pm 4 = \rho^2\, \underset{1}{C}_{\alpha\beta}\, \underset{1}{C}^{\alpha\beta}. \qquad (20)$$

В соответствии с (3′) и (14) имеем

$$\underset{\sim}{C}_{\mu\tau} = \rho\,(\underset{1}{C}_{\sigma\tau} + i\underset{2}{C}_{\sigma\tau})\,\underset{1}{C}{}_\mu^\sigma = \rho\left[\pm\frac{1}{\rho^2}\, g_{\tau\mu} + i\underset{2}{C}_{\sigma\tau}\,\underset{1}{C}{}_\mu^\sigma\right] = \pm\frac{1}{\rho}\, g_{\tau\mu} + i\underset{3}{C}_{\tau\mu}. \qquad (21)$$

В зависимости от того, какой знак берется в уравнении (20) [а, значит, и в (13′)], в уравнении (3) воспроизводится E или же получается $\underset{\sim}{E} = -E$.

Таким образом, благодаря равенствам (21) мы добились того, что в правой части системы уравнений (1) коэффициенты

$$C_{23}, \quad C_{34}, \quad C_{42}$$

стали чисто мнимыми. При этом система (1) либо сохраняет свою форму, либо заменяется на следующую систему

$$\left. \begin{aligned} E^{r\sigma\tau}(\psi_{\sigma, r} - i\varepsilon\psi_\sigma\varphi_r) &= \overline{C}^{\tau\rho}\chi_\rho, \\ E^{r\sigma\tau}(\chi_{\tau, r} - i\varepsilon\chi_\tau\varphi_r) &= C^{\rho\sigma}\psi_\rho, \end{aligned} \right\} \qquad (1')$$

с вектором тока

$$I^k = E^{k\sigma\tau}\overline{\chi}_\sigma\chi_\tau - E^{k\sigma\tau}\psi_\sigma\overline{\psi}_\tau. \qquad (1'')$$

Тем самым главный случай распадается на подслучаи I и I′ и, кроме ε, в системе остается еще пять постоянных.

Для того чтобы выявить различие между системами уравнений (1) и (1′), мы рассмотрим в следующем параграфе те их решения, которые соответствуют волнам де Бройля покоящихся частиц.

§ 4. Волны де Бройля для главного случая § 3

Рассмотрим систему

$$\begin{aligned} E^{r\sigma\tau}(\chi_{\tau, r} - i\varepsilon\chi_\tau\varphi_r) &= +C^{\rho\sigma}\psi_\rho, \\ E^{r\sigma\tau}(\psi_{\sigma, r} - i\varepsilon\psi_\sigma\varphi_r) &= -\overline{C}^{\tau\rho}\chi_\rho, \end{aligned} \qquad (1)$$

в которой

$$E = E\,(1, \ 0, \ 0, \ 0)$$

и притом еще

$$b = C^{23}, \quad c = C^{34} \quad \text{и} \quad d = C^{42} \text{ — вещественны.}$$

Этот случай полностью соответствует тому, в котором указанные C^{23}, C^{34}, C^{42} являются чисто мнимыми, так как величины C в уравнении (1) можно умножить на $e^{i\alpha}$. Мы проведем более простое вычисление благодаря указанному выше предположению о вещественности.

Затем мы подставим в уравнение (1) волну де Бройля при равном нулю электромагнитном потенциале

$$\chi_\tau = \alpha_\tau e^{i\nu x_4}, \qquad \psi_\sigma = \beta_\sigma e^{i\nu x_4}, \qquad (2)$$

и получим

$$\left.\begin{aligned} i\nu\alpha_\tau E^{4\sigma\tau} &= C^{\rho\sigma}\beta_\rho, \\ -i\nu\beta_\sigma E^{4\sigma\tau} &= \overline{C}^{\tau\rho}\alpha_\rho, \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

или подробно ($C^{12} = ic$, $C^{13} = -ia$, $C^{14} = ib$, $C^{11} = C^{22} = C^{33} = -C^{44} = a$):

$$\left.\begin{aligned} -i\nu\alpha_4 &= a\beta_1 + ic\beta_2 + id\beta_3 - ib\beta_4, \\ \nu\alpha_3 &= -ic\beta_1 + a\beta_2 - b\beta_3 + d\beta_4, \\ -\nu\alpha_2 &= id\beta_1 + b\beta_2 + a\beta_3 - c\beta_4, \\ -i\nu\alpha_1 &= ib\beta_1 - d\beta_2 + c\beta_3 - a\beta_4, \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

$$\left.\begin{aligned} i\nu\beta_4 &= \bar{a}\alpha_1 + ic\alpha_2 + id\alpha_3 - ib\alpha_4, \\ \nu\beta_3 &= -ic\alpha_1 + \bar{a}\alpha_2 + b\alpha_3 - d\alpha_4, \\ -\nu\beta_2 &= -id\alpha_1 - b\alpha_2 + \bar{a}\alpha_3 + c\alpha_4, \\ i\nu\beta_1 &= i\beta\alpha_1 + d\alpha_2 - c\alpha_3 - \bar{a}\alpha_4. \end{aligned}\right\} \quad (4')$$

Исключая α_i, получаем, наконец,

$$\left.\begin{aligned} &(-\nu^2 - a\bar{a} - b^2 + c^2 + d^2)\beta_1 - i(\bar{a} - a)c\beta_2 - i(\bar{a} - a)d\beta_3 - \\ &\qquad - i(\bar{a} - a)\beta_4 = 0, \\ &i(\bar{a} - a)c\beta_1 + (-\nu^2 - a\bar{a} - b^2 + c^2 + d^2)\beta_2 + (\bar{a} - a)b\beta_3 + \\ &\qquad + (\bar{a} - a)d\beta_4 = 0, \\ &i(\bar{a} - a)d\beta_1 - (\bar{a} - a)b\beta_2 + (-\nu^2 - a\bar{a} - b^2 + c^2 + d^2)\beta_3 - \\ &\qquad - (\bar{a} - a)c\beta_4 = 0, \\ &i(\bar{a} - a)b\beta_1 - (\bar{a} - a)d\beta_2 + (\bar{a} - a)c\beta_2 - (-\nu^2 - a\bar{a} - b^2 + \\ &\qquad + c^2 + d^2)\beta_4 = 0. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Матрицей системы (5), очевидно, является матрица $c_{\sigma\tau}$; значит, ее определитель с точностью до знака равен квадрату $\frac{1}{4} c_{\sigma\tau} c^{\sigma\tau}$, или

$$(\nu^2 + a\bar{a} + B^2)^2 + (\bar{a} - a)^2 B^2, \qquad B^2 = b^2 - c^2 - d^2. \quad (6)$$

Следовательно, решением системы (5) является невырожденный полу-

вектор[10] $\beta^\sigma \neq 0$ тогда и только тогда, когда выполняется равенство

$$0 = (\nu^2 + a\bar{a} + B^2)^2 + (\bar{a} - a)^2 B. \quad (7)$$

Так как $(\bar{a} - a)^2 < 0$, то $B^2 > 0$. Таким образом, мы получаем условие

$$b^2 > c^2 + d^2. \quad (8)$$

Полагая далее $a = \alpha + i\beta$, придадим уравнению (7) вид

$$\nu^2 + \alpha^2 + \beta^2 + B^2 = \pm 2B\beta \quad (9)$$

и, таким образом, получаем

$$\nu^2 + \alpha^2 + (\beta \pm B)^2 = 0. \quad (10)$$

Следовательно, в этом случае волн де Бройля не существует.

В случае I′, § 3 вместо уравнений (1) появляется система, в которой правая часть второго из уравнений системы (1) меняет знак на противоположный. Одновременно вектор тока имеет вид (1″) § 3.

Вычисление показывает, что во второй системе уравнение (3) и в системе (4′) изменяются знаки левых частей, что затем снова приводит к системе (5), но с $-\nu^2$ вместо $+\nu^2$.

Условие (8) при этом сохраняет силу, тогда как вместо равенства (10) теперь получается

$$\nu^2 = \alpha^2 + (\beta \pm B)^2. \quad (11)$$

Таким образом, существуют волны де Бройля с двумя численно различными ν, если только β и B не обращаются в нуль.

Эти результаты позволяют предполагать, что возможно еще одно приведение системы уравнений (1′), так как из пяти оставшихся постоянных, по всей вероятности, только две имеют физический смысл. Нам удалось доказать, что это предположение правильно.

Рассмотрим «каноническое представление» системы (1′), в котором

$$C_{34} = C_{42} = 0,$$

C_{11} — чисто мнимая, а C_{23} — вещественная величина.

....

[10] И притом самый общий спин-вектор типа, заданного (при данном ν) уравнениями (5). При этом спин-вектор определяется как полувектор β^σ, для которого выполняется условие $c_{\tau\sigma}\beta^\sigma = 0$ (конечно, с невырожденной матрицей $c_{\tau\sigma}$).

Если подставим в уравнения (4) c и $d = 0$, то система (4) распадется на

$$\left.\begin{aligned} -i\nu\alpha_4 &= a\beta_1 - ib\beta_4, \\ -i\nu\alpha_1 &= ib\beta_1 - a\beta_4, \\ \nu\alpha_3 &= a\beta_2 - b\beta_3, \\ -\nu\alpha_2 &= b\beta_2 + a\beta_3, \end{aligned}\right\} \quad (12) \qquad \left.\begin{aligned} -i\nu\beta_4 &= \bar{a}\alpha_1 - ib\alpha_4, \\ -i\nu\beta_1 &= ib\alpha_1 - \bar{a}\alpha_4, \\ -\nu\beta_3 &= \bar{a}\alpha_2 + b\alpha_3, \\ \nu\beta_2 &= -b\alpha_2 + \bar{a}\alpha_3. \end{aligned}\right\} \quad (12')$$

При этом знаки в системе (12′) изменены в соответствии с системой (1′) § 3. Исключая α, мы получаем отсюда

$$\left.\begin{aligned} (\nu^2 - a\bar{a} - b^2)\,\beta_1 + i(\bar{a} - a)b\beta_4 &= 0, \\ i(\bar{a} - a)\,b\beta_1 + (\nu^2 - a\bar{a} - b)\beta_4 &= 0, \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

$$\left.\begin{aligned} (\nu^2 - a\bar{a} - b^2)\,\beta_2 + (\bar{a} - a)\,b\beta_3 &= 0, \\ -(\bar{a} - a)\,b\beta_2 + (\nu^2 - a\bar{a} - b^2)\,\beta_3 &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (13')$$

Существуют два корня ν^2, для которых выполняется условие[11]

$$\nu^2 - a\bar{a} - b^2 = \pm i(\bar{a} - a)b. \qquad (14)$$

Вместе с (13) это дает $\beta_1 \pm \beta_4 = 0$, $i\beta_2 \pm \beta_3 = 0$ и

$$\beta_4 = \mp\beta_1, \qquad \beta_3 = \mp i\beta_2. \qquad (15)$$

Тогда из уравнений (12) мы получаем

$$\left.\begin{aligned} -i\nu\alpha_1 &= (ib \pm a)\beta_1, \\ -i\nu\alpha_4 &= (a \pm ib)\beta_1, \\ \nu\alpha_3 &= (a \pm ib)\beta_2, \\ -\nu\alpha_2 &= (b \mp ia)\beta_2, \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

и, значит,

$$\alpha_4 = \pm\alpha_1, \quad \alpha_3 = \mp i\alpha_2. \qquad (16')$$

Для плотности тока

$$I^4 = E^{4\sigma\tau}\bar{\alpha}_\sigma\alpha_\tau - E^{4\sigma\tau}\beta_\sigma\bar{\beta}_\tau$$

---

[11] В дальнейшем оба случая будут рассматриваться совместно, и там, где оба знака стоят один над другим, верхний знак относится к первому, а нижний — ко второму из корней (ν_1 или ν_2).

после некоторых вычислений мы получаем

$$I^4 = \mp 4\ (\bar{\beta}_2\beta_2 + \beta_1\bar{\beta}_1). \tag{17}$$

Таким образом, мы получили важный результат, что плотности электрических зарядов, соответствующие двум ν, имеют противоположные знаки. Соответственно этому, двум весомым массам (в обычной интерпретации) сопоставляются электрические заряды противоположного знака. Теперь уместно рассказать о двух других главных случаях II и III § 2. Главный случай II, в котором также имеются две волны де Бройля, с физической точки зрения отпадает потому, что в нем плотность тока всегда имеет один знак; это привело бы к теории электромагнитного поля, в которой плотности электрических зарядов всегда имели бы один знак.

В главном случае III существует только одна волна де Бройля.

§ 5. Дальнейшее приведение уравнения Дирака

Пока мы добились того, чтобы правые части уравнений Дирака содержали величины $C_{\sigma\tau}$ в форме

$$C_{23},\ C_{34},\ C_{42} \text{ — чисто мнимые.}$$

При этом в величины E в левых частях в качестве постоянных входят значения $a^i = \delta_1^i$.

В этом параграфе будет показано, что, кроме того, величину C_{11} можно сделать вещественной.

В соответствии с рассуждениями § 3 мы воспользуемся *одной* величиной $\underset{\sim}{c}^{\sigma\tau}$, в которой с точностью до общего множителя $e^{i\alpha}$ компоненты (1,1), (2,3), (3,4) и (4,2) вещественны.

$$\left.\begin{aligned} &\underset{\sim}{c}^{\sigma\tau} = c^{\sigma\tau}e^{i\alpha}, \\ &c_{11},\ c_{23},\ c_{34},\ c_{42} \text{ — вещественны.} \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

В соответствии с соотношением (3′) § 3 имеем

$$\underset{\sim}{C}_{\mu\tau} = C_{\sigma\tau}\underset{\sim}{c}^{\sigma}_{\mu} = C_{\sigma\tau}c^{\sigma}_{\mu}e^{i\alpha}. \tag{2}$$

Величины $C_{\sigma\tau}$ мы запишем в установленном выше виде с вещественным коэффициентом A

$$C_{\sigma\tau} = Ag_{\sigma\tau} + i\underset{1}{C}_{\sigma\tau}, \tag{3}$$

где $\underset{1}{C}_{\sigma\tau}$ уже удовлетворяют условиям вещественности:

$$\underset{1}{C}_{11},\ \underset{1}{C}_{23},\ \underset{1}{C}_{34},\ \underset{1}{C}_{42} \text{ — вещественны.} \tag{4}$$

Для $\underset{\sim}{C}_{\tau\mu}$ мы сделаем аналогичное предположение

$$\underset{\sim}{C}_{\tau\mu} = \underset{\sim}{A} g_{\tau\mu} + i\underset{2}{C}_{\tau\mu}, \tag{5}$$

где теперь в дополнение к условию вещественности $\underset{2}{C}_{11}$, $\underset{2}{C}_{23}$, $\underset{2}{C}_{34}$ и $\underset{2}{C}_{42}$ должно еще выполняться равенство

$$\underset{2}{C}_{11} = 0. \tag{6}$$

Оказывается, что в предположении

$$\underset{1}{C}_{11} \neq 0, \qquad A \neq 0, \qquad \underset{1}{C}^2_{23} - \underset{1}{C}^2_{34} - \underset{1}{C}^2_{42} > 0$$

можно найти $c^\sigma_\mu\, e^{i\alpha}$ соответственно уравнениям (2) и (1)

Подставляя величины (3) и (5) в (2), мы получаем

$$\underset{\sim}{A} g_{\tau\mu} + i\underset{2}{C}_{\mu\tau} = (Ag_{\sigma\tau} + i\underset{1}{C}_{\sigma\tau})\, c^\sigma_\mu (\cos\alpha + i\sin\alpha) =$$

$$= (Ag_{\sigma\tau}\cos\alpha - \underset{1}{C}_{\sigma\tau}\sin\alpha)\, c^\sigma_\mu + i\,(Ag_{\sigma\tau}\sin\alpha + \underset{1}{C}_{\sigma\tau}\cos\alpha)\, c^\sigma_\mu. \tag{7}$$

Так как разложение указанного выше условия вещественности на c-величины однозначно, то

$$\underset{\sim}{A} g_{\tau\mu} = (Ag_{\sigma\tau}\cos\alpha - \underset{1}{C}_{\sigma\tau}\sin\alpha)\, c^\sigma_\mu, \tag{8}$$

$$\underset{2}{C}_{\mu\tau} = (Ag_{\sigma\tau}\sin\alpha + \underset{1}{C}_{\sigma\tau}\cos\alpha)\, c^\sigma_\mu. \tag{8'}$$

Положим

$$c^\sigma_\mu c^\mu_\rho = \phi\delta^\sigma_\rho. \tag{9}$$

Так как мы ищем только c, то условие $\phi \neq 0$ является предположением, которое будет оправдано позднее. Умножая соотношение (8) на c^μ_ρ, мы получаем

$$\frac{1}{\phi}\underset{\sim}{A} c_{\rho\tau} = Ag_{\rho\tau}\cos - \underset{1}{C}_{\rho\tau}\sin\alpha. \tag{10}$$

Для соотношения (8′) имеем:

$$\frac{1}{\phi}\underset{\sim}{A}\underset{2}{C}_{\mu\tau} = (Ag_{\sigma\tau}\sin\alpha + \underset{1}{C}_{\sigma\tau}\cos\alpha)(Ag^\sigma_\mu\cos\alpha + \underset{1}{C}^\sigma_\mu\sin\alpha) =$$

$$= A^2 g_{\tau\mu}\sin\alpha\cos\alpha - \underset{1}{C}_{\sigma\tau}\underset{1}{C}^\sigma_\mu\sin\alpha\cos\alpha + A\underset{1}{C}_{\mu\tau}\cos^2\alpha - A\underset{1}{C}_{\tau\mu}\sin^2\alpha. \tag{11}$$

Вследствие условия (6) $\left(\underset{2}{C}_{11} = 0 \text{ и } \underset{1}{C}_{\sigma\tau}\underset{1}{C}^\sigma_\mu = \frac{1}{4}\underset{1}{C}_{\alpha\beta}\underset{1}{C}^{\alpha\beta} g_{\tau\mu}\right)$ получаем

$$0 = \left(A^2 - \frac{1}{4}\underset{1}{C}_{\alpha\beta}\underset{1}{C}^{\alpha\beta}\right)\sin\alpha\cos\alpha + A\underset{1}{C}_{11}(\cos^2\alpha - \sin^2\alpha), \tag{12}$$

или

$$0=\Big(A^2-\frac{1}{4}\underset{1}{C}_{\alpha\beta}\underset{1}{C}^{\alpha\beta}\Big)\sin 2\alpha+2A\underset{1}{C}_{11}\cos 2\alpha. \qquad (12')$$

Это дает искомый угол α, которым задается правая часть уравнения (10), а значит и $c_{\rho\tau}$ с точностью до множителя.

При сделанных предположениях о A и $\underset{1}{C}_{\sigma\tau}$ оказывается, что величины $c_{\rho\tau}$ невырождены.

Квадратичное условие (13), § 3 дает тогда

$$\frac{1}{4}c_{\alpha\beta}c^{\alpha\beta}=\pm 1 \text{ и, следовательно, } \phi = I \text{ в (9)}, \qquad (13)$$

так как оба подслучая нашего главного случая I вследствие различного поведения по отношению к волнам де Бройля не преобразуются друг в друга. (Одна волна де Бройля ψ при наших c-преобразованиях, конечно, продолжает существовать.)

Наконец, уравнение (13) служит для определения множителя A в равенстве (10).

В следующем параграфе будет выполнено *приведение к нормальной форме*: в уравнении Дирака останутся только две постоянные — *вещественная* C_{11} и *чисто мнимая* C_{23}.

§ 6. Нормальная форма уравнений Дирака

Последняя полученная форма $C^{\sigma\tau}$ в правой части уравнений Дирака отличалась тем, что в ней

$$C^{11} \text{ — чисто мнимая, } C^{23},\ C^{34},\ C^{42} \text{ — вещественны.} \qquad (1)$$

Попытаемся теперь определить две величины c, т. е. c и $\tilde{c}$, соответствующие условиям (13) и (13′) § 3 и удовлетворяющие равенствам

$$c_{\alpha\beta}C^{\beta\tau}=\tilde{C}_{\alpha\beta}\tilde{c}^{\beta\tau}, \qquad (2)$$

где для C и $\tilde{C}$ выполняются условия вещественности (1) и кроме того $\tilde{C}_{34}=\tilde{C}_{42}=0$.

Так как для c и $\tilde{c}$ выполняются квадратичные соотношения (13′), § 3

$$\frac{1}{4}c_{\alpha\beta}\bar{c}^{\alpha\beta}=\pm\frac{1}{4}\tilde{c}_{\alpha\beta}\tilde{\bar{c}}^{\alpha\beta}=\pm 1, \qquad (3)$$

то после умножения на $\tilde{c}_{\gamma\tau}$ мы получаем из (2)

$$\tilde{C}_{\alpha\gamma} = \pm\, c_{\alpha\beta}\tilde{c}_{\gamma\tau}C^{\beta\tau}. \tag{4}$$

Таким образом, пока выполняется соотношение (2), мы можем с помощью одновременного преобразования обеих полувеличин переходить от уравнений Дирака с $C_{\rho\tau}$ к уравнениям с $\tilde{C}_{\rho\tau}$.

Система (2) будет снова выполняться для всех комбинаций значений индексов (τ, α), если она выполняется для значений (1,1), (1,2), (1,3), (1,4). Это дает четыре уравнения

$$\left.\begin{aligned}
c_{11}C^{11} + c_{12}C^{21} + c_{13}C^{31} + c_{14}C^{41} &= \tilde{C}_{11}\tilde{c}^{11} + \tilde{C}_{12}\tilde{c}^{21} + \tilde{C}_{13}\tilde{c}^{31} + \tilde{C}_{14}\tilde{c}^{41},\\
c_{21}C^{11} + c_{22}C^{21} + c_{23}C^{31} + c_{24}C^{41} &= \tilde{C}_{21}\tilde{c}^{11} + \tilde{C}_{22}\tilde{c}^{21} + \tilde{C}_{23}\tilde{c}^{31} + \tilde{C}_{24}\tilde{c}^{41},\\
c_{31}C^{11} + c_{32}C^{21} + c_{33}C^{31} + c_{34}C^{41} &= \tilde{C}_{31}\tilde{c}^{11} + \tilde{C}_{32}\tilde{c}^{21} + \tilde{C}_{33}\tilde{c}^{31} + \tilde{C}_{34}\tilde{c}^{41},\\
c_{41}C^{11} + c_{42}C^{21} + c_{43}C^{31} + c_{44}C^{41} &= \tilde{C}_{41}\tilde{c}^{11} + \tilde{C}_{42}\tilde{c}^{21} + \tilde{C}_{43}\tilde{c}^{31} + \tilde{C}_{44}\tilde{c}^{41}.
\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Преобразуя уравнения (5) с помощью c-соотношений

$$\begin{gathered}
c^{12} = -ic^{34},\quad c^{13} = -ic^{42},\quad c^{14} = ic^{23},\\
c^{11} = c^{22} = c^{33} = -c^{44},
\end{gathered} \tag{6}$$

мы получаем

$$\left.\begin{aligned}
c_{11}C^{11} - c_{34}C^{34} - c_{42}C^{42} - c_{23}C^{23} &= \tilde{C}_{11}\tilde{c}^{11} - \tilde{C}_{34}\tilde{c}^{34} - \tilde{C}_{42}\tilde{c}^{42} - \tilde{C}_{23}\tilde{c}^{23},\\
ic_{34}C^{11} + ic_{11}C^{34} + ic_{23}C^{42} + ic_{42}C^{23} &= -i\tilde{C}_{34}\tilde{c}^{11} + i\tilde{C}_{11}\tilde{c}^{34} + i\tilde{C}_{23}\tilde{c}^{42} + i\tilde{C}_{42}\tilde{c}^{23},\\
-ic_{42}C^{11} - ic_{23}C^{34} + ic_{11}C^{42} - i_{34}C^{23} &= -i\tilde{C}_{42}\tilde{c}^{11} - i\tilde{C}_{23}\tilde{c}^{34} + i\tilde{C}_{11}\tilde{c}^{42} - i\tilde{C}_{34}\tilde{c}^{23},\\
ic_{23}C^{11} + ic_{42}C^{34} - ic_{34}C^{42} + ic_{11}C^{23} &= i\tilde{C}_{23}\tilde{c}^{11} + i\tilde{C}_{42}\tilde{c}^{34} - i\tilde{C}_{34}\tilde{c}^{42} + i\tilde{C}_{11}\tilde{c}^{23}.
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Вследствие условий вещественности система распадается на две системы

$$\left.\begin{aligned}
c_{11}C_{11} &= \tilde{C}_{11}\tilde{c}_{11},\\
c_{34}C_{11} &= \tilde{C}_{11}\tilde{c}_{34},\\
c_{42}C_{11} &= \tilde{C}_{11}\tilde{c}_{42},\\
c_{23}C_{11} &= \tilde{C}_{11}\tilde{c}_{23},
\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

$$\left.\begin{aligned}
c_{34}C_{34} + c_{42}C_{42} - c_{23}C_{23} &= \tilde{C}_{34}\tilde{c}_{34} + \tilde{C}_{42}\tilde{c}_{42} - \tilde{C}_{23}\tilde{c}_{23},\\
c_{11}C_{34} + c_{23}C_{42} - c_{43}C_{23} &= \tilde{C}_{34}\tilde{c}_{11} + \tilde{C}_{23}\tilde{c}_{42} - \tilde{C}_{42}\tilde{c}_{23},\\
c_{23}C_{34} - c_{11}C_{42} - c_{34}C_{23} &= -\tilde{C}_{42}\tilde{c}_{11} + \tilde{C}_{23}\tilde{c}_{34} - \tilde{C}_{34}\tilde{c}_{23},\\
c_{42}C_{34} - c_{34}C_{42} - c_{11}C_{23} &= -\tilde{C}_{23}\tilde{c}_{11} + \tilde{C}_{42}\tilde{c}_{34} - \tilde{C}_{34}\tilde{c}_{42}.
\end{aligned}\right\} \tag{8'}$$

Если потребовать

$$C_{11} = \tilde{C}_{11}, \tag{9}$$

то из уравнений (8) следует

$$c_{\alpha\beta} = \tilde{c}_{\alpha\beta}. \tag{10}$$

[Вследствие соотношений (3) можно было бы положить $c_{\alpha\beta} = \pm \tilde{c}_{\alpha\beta}$, но, фиксируя (9), мы получаем (10).]

Так как $c_{\alpha\beta}c^{\alpha\beta} = \tilde{c}_{\alpha\beta}\tilde{c}^{\alpha\beta}$, то с преобразованием уравнений от C к $\tilde{C}$ связано либо одновременное изменение, либо отсутствие изменения знака E (в обоих уравнениях). Конечно, это ничего не меняет в типе систем Дирака. Учитывая равенство (10), мы получим из уравнений (8′):

$$\left.\begin{aligned} -c_{23}(C_{23}-\tilde{C}_{23})+c_{34}(C_{34}-\tilde{C}_{34})+c_{42}(C_{42}-\tilde{C}_{42}) &= 0,\\ c_{11}(C_{34}-\tilde{C}_{34})+c_{23}(C_{42}+\tilde{C}_{42}) - c_{42}(C_{23}+\tilde{C}_{23}) &= 0,\\ c_{11}(C_{42}-\tilde{C}_{42})-c_{23}(C_{34}+\tilde{C}_{34})+c_{34}(C_{23}+\tilde{C}_{23}) &= 0,\\ c_{11}(C_{23}-\tilde{C}_{23}) + c_{34}(C_{42}+\tilde{C}_{42})-c_{42}(C_{34}+\tilde{C}_{34}) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Чтобы эта система выполнялась при $c_{\sigma\tau} \neq 0$, определитель системы (11) должен обращаться в нуль. Этот определитель (Δ) есть

$$\Delta = -[(C_{23}^2-\tilde{C}_{23}^2)-(C_{34}^2-\tilde{C}_{34}^2)-(C_{42}^2-\tilde{C}_{42}^2)]^2. \tag{12}$$

Мы удовлетворим уравнению $\Delta = 0$, полагая

$$\tilde{C}_{23}^2 = C_{23}^2 - C_{34}^2 - C_{42}^2, \qquad \tilde{C}_{34} = \tilde{C}_{42} = 0. \tag{13}$$

Тогда для $c_{\sigma\tau}$ из уравнений (11) легко получаем $c_{\sigma\tau}c^{\sigma\tau} \neq 0$. Итак, вычисленные значения $c_{\sigma\tau}$, $\tilde{c}_{\sigma\tau}$ и $\tilde{C}_{\sigma\tau}$ удовлетворяют системе уравнений (4), и получается нормальная форма[12].

....

[12] Мы совершили бы приведение уравнений Дирака для полувекторов также и другим способом, если бы в качестве первого шага заменили $C_{\sigma\tau}$ в функции Гамильтона H_3 на $g_{\sigma\tau}$ с помощью c-преобразования. Тогда мы получили бы только восемь вещественных постоянных a_i, или a_i^* $(i = 1, \ldots, 4)$ в величине E или E^* соответственно.

Всякое дальнейшее преобразование $\psi_\sigma = c_\sigma^\alpha \underset{\sim}{\psi}_\alpha$, $\bar{\chi}^\sigma = c'^\sigma_\beta \bar{\underset{\sim}{\chi}}^\beta$ величин ψ_σ, $\bar{\chi}_\sigma$ в $\underset{\sim}{\psi}_\sigma$, $\bar{\underset{\sim}{\chi}}_\sigma$ должно тогда оставлять инвариантным выражение $\psi_\sigma \bar{\chi}^\sigma$. Это дает условие $\tilde{c}'^\sigma_\beta c_\sigma^\alpha = \delta_\beta^\alpha$, т. е. матрицы преобразований ψ и χ являются взаимно обратными.

Второй шаг приводит затем одну величину E в H_3 к нормальной фор-

§ 7. Резюме и физические замечания

Выше мы изложили теорию поля, в которой наряду с метрическими и электромагнитными полевыми величинами появились две новые полевые величины — полувекторы ψ и χ. В функцию Гамильтона кроме скаляра кривизны и скаляра электромагнитного поля вошел аддитивно скаляр, образованный из ψ и χ и их первых производных. Наряду с уравнениями гравитации и уравнениями Максвелла, дополненными плотностью электрического тока, появилась система обобщенных уравнений Дирака для полувекторов.

Оказалось, что 17 произвольных постоянных, первоначально имевшихся в этой системе уравнений, можно свести к трем вещественным постоянным, а именно ε, a и b. В результате получались нормальные уравнения (1′) и (1″), § 3. В этих нормальных уравнениях четыре постоянных $a_1, \ldots, a_4$ имеют значения (1, 0, 0, 0) и (ковариантная) матрица $C_{\sigma\tau}$ правой части имеет вид

$$\begin{vmatrix} ia & 0 & 0 & -ib \\ 0 & ia & b & 0 \\ 0 & -b & ia & 0 \\ ib & 0 & 0 & -ia \end{vmatrix}.$$

В предельном случае, когда можно пренебречь электромагнитным полем, уравнения допускают два решения особого рода, соответствующих покоящимся элементарным частицам, причем частоты волн де Бройля и, соответственно, массы частиц определяются уравнениями

$$\nu_1^2 = (a+b)^2, \qquad \nu_2^2 = (a-b)^2.$$

....

ме, например к E (1, 0, 0, 0), если она «пространственная». Но это допускает еще все преобразования этой величины E в самое себя, т. е. все c-преобразования, для которых $\chi_i' = c_i^{j}\bar{c}_j^{k}\bar{\chi}_k$ означает вращение вокруг оси χ_1.

Если постоянные в E^* обозначить через a^{*k}, то при таком вращении «вектор» a^{*k} испытывает поворот вокруг оси χ_1.

Поэтому можно получить окончательную форму, в которой, например, отличны от нуля только первая и четвертая «компоненты» a^{*k}.

В зависимости от того, будет ли при этом величина E^* пространственно- или временно-подобной, должно выполняться одно из неравенств

$$(a_1^*)^2 - (a_4^*)^2 \gtrless 0.$$

Полученная таким образом нормальная форма полностью эквивалентна нашей, но из соображений симметрии мы предпочитаем нормальную форму, полученную нами.

Электрические заряды, соответствующие этим двум волнам де Бройля, имеют противоположные знаки. Тем самым, по-видимому, впервые дается объяснение тому, что существуют две электрически заряженные элементарные частицы с разными массами и электрическими зарядами противоположного знака. Существенно далее, что в уравнения входит только одна-единственная постоянная с размерностью электрического заряда, с точностью до универсального множителя равная ε. Это связано, очевидно, с тем, что (по абсолютной величине) имеется только один электрический элементарный заряд.

То, что в качестве константы, определяющей массу, наряду с положительными значениями ν получаются также и отрицательные ν, связано, возможно, с кажущимся появлением «положительных электронов», котовые следовало бы, во всяком случае, понимать как электроотрицательные частицы с отрицательной механической массой. Согласно этой теории, соответствующее положение следовало бы ожидать и для протонов.

Ясно, что к такой теории поля нельзя применить борновскую вероятностную интерпретацию ψ-поля. Следовательно, вопрос о том, допускает ли вообще такая теория непротиворечивую интерпретацию атомистической структуры материи, остается пока открытым.

74

РАСЩЕПЛЕНИЕ НАИБОЛЕЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ УРАВНЕНИЙ ПОЛЯ ДЛЯ ПОЛУВЕКТОРОВ НА СПИНОРНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДИРАКОВСКОГО ТИПА*

(Совместно с В. Майером)

В предыдущей работе [1] мы показали, что наиболее общие полувекторные уравнения простейшего типа приводятся к канонической форме, содержащей только три произвольные постоянные.

Далее было показано, что волна де Бройля в такой системе распадается на два типа волн спинорного характера, естественно ассоциируемых с электроном или протоном. Теперь мы покажем, что такое расщепление не ограничивается волнами де Бройля, а представляет весьма общее свойство системы уравнений. Именно, эта система распадается на две системы спиноров (16) и (17), к которым следует добавить электрические члены в соответствии с (13), (13′). Единственная связь между системами (16) и (17) обеспечивается общностью векторного потенциала электромагнитного поля φ_r; в соответствии с этим спинорные поля электронов и протонов с точностью до их электродинамического взаимодействия совершенно независимы друг от друга. Согласно уравнению (18), это утверждение справедливо и для плотности тока. Напротив, поля волн де Бройля для отдельных частиц одинакового типа отделить друг от друга аналогичным способом в рамках теории поля нельзя.

Уравнения Дирака в их канонической форме

$$E^{r}_{\sigma\tau}(\psi^{\sigma}_{,r} - i\varepsilon\psi^{\sigma}\varphi_r) = \overline{C}_{\tau\rho}\chi^{\rho},$$
$$E^{r}_{\sigma\tau}(\chi^{\tau}_{,r} - i\varepsilon\chi^{\tau}\varphi_r) = C_{\rho\sigma}\psi^{\rho}, \qquad (1)$$

---

* *Spaltung der natürlichsten Feldgleichungen für Semi-Vektoren in Spinor-Gleichungen vom Diracschen Typus.* (Mit W. Mayer). Proc. Akad. van Wetenschappen (Amsterdam), 1933, **36**, pt. 2, 615—619.

[1] A. Einstein, W. Mayer. Proc. Akad. van Wetenschappen (Amsterdam), **36**, pt. 1, 497. (Статья 73.)

где

$$E = E(1, 0, 0, 0), \qquad C_{\rho\sigma} = iag_{\rho\sigma} + bv_{\rho\sigma} \tag{1'}$$

и

$$v_{\rho\sigma} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \tag{2}$$

могут быть расщеплены простейшим способом на две системы спинорного характера.

С помощью только что написанного численно инвариантного полутензора первого рода $v_{\bar\rho\bar\sigma}$ каждому полувектору первого рода $\eta^{\bar\nu}$ можно сопоставить «вектор со звездочкой» $\eta^{\star\bar\nu}$ соотношением

$$\eta^{\star}_{\bar\mu} = v_{\bar\mu\bar\nu}\eta^{\bar\nu}. \tag{3}$$

С помощью равенства $v_{\tau\sigma}\, v^{\sigma}_{\rho} = -g_{\tau\rho}$ легко показать, что

$$(\eta^{\star}_{\bar\mu})^{\star} = -\eta^{\star}_{\bar\mu}. \tag{3'}$$

Это значит, что существуют полувекторы, с точностью до множителя равные своим «полувекторам со звездочкой». Согласно уравнению (3′) этот множитель может быть только $\pm i$. Соответственно этому существует два типа таких полувекторов: α-спинор, обозначаемый $\underset{\alpha}{\rho}_{\bar\mu}$ и определяемый уравнением

$$\underset{\alpha}{\rho}^{\star}_{\bar\mu} = i\underset{\alpha}{\rho}_{\bar\mu},$$

или

$$\underset{\alpha}{\rho}_{\bar\mu} = -iv_{\bar\mu\bar\nu}\underset{\alpha}{\rho}_{\bar\nu}, \tag{4}$$

и β-спинор, определяемый уравнением

$$\underset{\beta}{\tau}^{\star}_{\bar\mu} = -i\underset{\beta}{\tau}_{\bar\mu}$$

или

$$\underset{\beta}{\tau}_{\bar\mu} = iv_{\bar\mu\bar\nu}\underset{\beta}{\tau}_{\bar\nu}. \tag{4'}$$

В подробной записи эти соотношения имеют вид:

$$\underset{\alpha}{\rho}_{\bar 1} = \underset{\alpha}{\rho}_{\bar 4}, \quad \underset{\alpha}{\rho}_{\bar 3} = i\underset{\alpha}{\rho}_{\bar 2}; \quad \underset{\beta}{\tau}_{\bar 1} = -\underset{\beta}{\tau}_{\bar 4}, \quad \underset{\beta}{\tau}_{\bar 3} = -i\underset{\beta}{\tau}_{\bar 2}. \tag{5}$$

Совершенно аналогично α- или β-спиноры второго рода $\underset{\alpha}{\bar\rho}_{\bar{\bar\mu}}$, $\underset{\beta}{\bar\tau}_{\bar{\bar\mu}}$ определяются соотношениями, комплексно сопряженными (4), (4′) и (5):

$$\underset{\alpha}{\bar\rho}_{\bar{\bar 1}} = \underset{\alpha}{\bar\rho}_{\bar{\bar 4}}, \quad \underset{\alpha}{\bar\rho}_{\bar{\bar 3}} = -i\underset{\alpha}{\bar\rho}_{\bar{\bar 2}}, \quad \underset{\beta}{\bar\tau}_{\bar{\bar 1}} = -\underset{\beta}{\bar\tau}_{\bar{\bar 4}}, \quad \underset{\beta}{\bar\tau}_{\bar{\bar 3}} = i\underset{\beta}{\bar\tau}_{\bar{\bar 2}}. \tag{5'}$$

Полувектор, комплексно сопряженный α- и, соответственно, β-спинору первого рода, вместе с тем является спинором второго рода и, наоборот.

Нетрудно доказать (образуя «векторы со звездочкой»), что

а) сумма α-спинора и β-спинора равна нулю только тогда, когда α-спинор и β-спинор равны нулю. Из (5), (5′) также доказывается, что

б) скалярное произведение двух α- и, соответственно, β-спиноров обращается в нуль.

Далее, каждый полувектор $\eta_{\bar\sigma}$ можно разложить (в соответствии со сказанным однозначно) на α-спинор $\eta_{\bar\sigma} - i\overset{\star}{\eta}_{\bar\sigma}$ и β-спинор $\eta_{\bar\sigma} + i\overset{\star}{\eta}_{\bar\sigma}$ (спинорный характер доказывается образованием «векторов со звездочкой»):

$$2\eta_{\bar\sigma} = (\eta_{\bar\sigma} - i\overset{\star}{\eta}_{\bar\sigma}) + (\eta_{\bar\sigma} + i\overset{\star}{\eta}_{\bar\sigma}). \qquad (6)$$

Так же как и полувектор $\eta_{\bar\sigma}$ в соотношении (6), каждый полутензор допускает расщепление на α- и β-спиноры (по отношению к каждому из своих полуиндексов). Так, в очевидных обозначениях, имеем:

$$E^r_{\sigma\tau} = (\underset{\alpha\alpha}{E^r_{\sigma\tau}} + \underset{\beta\beta}{E^r_{\sigma\tau}}) + (\underset{\alpha\beta}{E^r_{\sigma\tau}} + \underset{\beta\alpha}{E^r_{\sigma\tau}}). \qquad (7)$$

Покажем теперь, что в разложении (7) для $E = E\ (1,\ 0,\ 0,\ 0)$ выражение во второй скобке в правой части равно нулю. В самом деле, из вида $E\ (1,\ 0,\ 0{,}0)$ и определяющих α, β-соотношений (5) и (5′) следует, что для любых $\underset{\beta}{\rho}^{\bar\sigma}$, $\underset{\alpha}{\pi}^{\bar{\bar\tau}}$ и, соответственно, $\underset{\alpha}{\rho}^{\bar\sigma}$, $\underset{\beta}{\pi}^{\bar{\bar\tau}}$

$$E^r_{\bar\sigma\bar{\bar\tau}}\,\underset{\beta}{\rho}^{\bar\sigma}\,\underset{\alpha}{\pi}^{\bar{\bar\tau}} = 0, \qquad (8)$$

$$E^r_{\bar\sigma\bar{\bar\tau}}\,\underset{\alpha}{\rho}^{\bar\sigma}\,\underset{\beta}{\pi}^{\bar{\bar\tau}} = 0. \qquad (8')$$

[Соотношение (8) сразу доказывается для $r = 1$, и тем самым (8) выполняется для $r = 1, \ldots, 4$.]

Умножая соотношение (7) на $\underset{\beta}{\rho}^{\bar\sigma}\underset{\alpha}{\pi}^{\bar{\bar\tau}}$, в силу уравнения (6) получаем:

$$\underset{\alpha\beta}{E^r_{\bar\sigma\bar{\bar\tau}}}\,\underset{\beta}{\rho}^{\bar\sigma}\,\underset{\alpha}{\pi}^{\bar{\bar\tau}} = 0. \qquad (9)$$

Но тем самым $\underset{\alpha\beta}{E^r_{\bar\sigma\bar{\bar\tau}}}\rho^{\bar\sigma}\pi^{\bar{\bar\tau}}$ обращается в нуль для произвольных полувекторов $\rho^{\bar\sigma} = \underset{\alpha}{\rho}^{\sigma} + \underset{\beta}{\rho}^{\bar\sigma}$, $\pi^{\bar{\bar\tau}} = \underset{\alpha}{\pi}^{\bar{\bar\tau}} + \underset{\beta}{\pi}^{\bar{\bar\tau}}$ и, следовательно, $\underset{\alpha\beta}{E^r_{\bar\sigma\bar{\bar\tau}}} = 0$. Точно так же

доказывается, что и $E^r_{\underset{\beta\alpha}{\overline{\sigma\tau}}} = 0$. Вместо уравнения (7) имеем теперь

$$E^r_{\sigma\tau} = E^r_{\underset{\alpha\alpha}{\sigma\tau}} + E^r_{\underset{\beta\beta}{\sigma\tau}}. \tag{7'}$$

Следовательно, $E^r_{\sigma\tau}\underset{\alpha}{\psi}^\sigma$ по отношению к τ является β-тензором $[E^r_{\underset{\alpha\alpha}{\sigma\tau}}\underset{\alpha}{\psi}^\sigma = 0$ в соответствии с (6)] и т. д. Учитывая, что $C_{\rho\sigma}$, $\overline{C}_{\rho\sigma}$ не меняют α и, соответственно, β-характера полувеличины, и полагая

$$\psi^\sigma = \underset{\alpha}{\psi}^\sigma + \underset{\beta}{\psi}^\sigma, \qquad \chi^\tau = \underset{\alpha}{\chi}^\tau + \underset{\beta}{\chi}^\tau, \tag{10}$$

получаем, что система (1) распадается на две системы:

$$\left.\begin{aligned} E^r_{\sigma\tau}(\underset{\alpha}{\psi}^\sigma_{,r} - i\varepsilon\underset{\alpha}{\psi}^\sigma\varphi_r) &= \overline{C}_{\tau\rho}\underset{\beta}{\chi}^\rho, \\ E^r_{\sigma\tau}(\underset{\beta}{\chi}^\tau_{,r} - i\varepsilon\underset{\beta}{\chi}^\tau\varphi_r) &= C_{\rho\sigma}\underset{\alpha}{\psi}^\rho, \end{aligned}\right\} (11) \qquad \left.\begin{aligned} E^r_{\sigma\tau}(\underset{\beta}{\psi}^\sigma_{,r} - i\varepsilon\underset{\beta}{\psi}^\sigma\varphi_r) &= \overline{C}_{\tau\rho}\underset{\alpha}{\chi}^\rho, \\ E^r_{\sigma\tau}(\underset{\alpha}{\chi}^\tau_{,r} - i\varepsilon\underset{\alpha}{\chi}^\tau\varphi_r) &= C_{\rho\sigma}\underset{\beta}{\psi}^\rho. \end{aligned}\right\} (11')$$

Вследствие уравнений (1) и определяющих соотношений (4) имеем

$$C_{\rho\sigma}\underset{\alpha}{\psi}^\rho = i(a-b)\underset{\alpha}{\psi}_\sigma, \qquad C_{\rho\sigma}\underset{\beta}{\psi}^\rho = i(a+b)\underset{\beta}{\psi}_\sigma, \tag{12}$$

а также

$$\overline{C}_{\tau\rho}\underset{\alpha}{\chi}^\rho = -i(\alpha+b)\underset{\alpha}{\chi}_\tau, \qquad \overline{C}_{\tau\rho}\underset{\beta}{\chi}^\rho = -i(a-b)\underset{\beta}{\chi}_\tau. \tag{12'}$$

Итак, мы получаем систему уравнений Дирака в окончательном виде:

$$\left.\begin{aligned} E^r_{\sigma\tau}(\underset{\alpha}{\psi}^\sigma_{,r} - i\varepsilon\underset{\alpha}{\psi}^\sigma\varphi_r) &= -i(a-b)\underset{\beta}{\chi}_\tau, \\ E^r_{\sigma\tau}(\underset{\beta}{\chi}^\tau_{,r} - i\varepsilon\underset{\beta}{\chi}^\tau\varphi_r) &= i(a-b)\underset{\beta}{\psi}_\sigma, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$$\left.\begin{aligned} E^r_{\sigma\tau}(\underset{\beta}{\psi}^\sigma_{,r} - i\varepsilon\underset{\beta}{\psi}^\sigma\varphi_r) &= -i(a+b)\underset{\alpha}{\chi}_\tau, \\ E^r_{\sigma\tau}(\underset{\alpha}{\chi}^\tau_{,r} - i\varepsilon\underset{\alpha}{\chi}^\tau\varphi_r) &= i(a+b)\underset{\beta}{\psi}_\sigma. \end{aligned}\right\} \tag{13'}$$

Если образовать систему уравнений, комплексно сопряженную (13'), то после замены $\underset{\alpha}{\chi}^\sigma$ на $\underset{\alpha}{\psi}^\sigma$, $\underset{\beta}{\overline{\psi}}^\sigma$ на $\underset{\beta}{\chi}^\sigma$, $a+b$ на $a-b$ и ε на $-\varepsilon$ она окажется тождественной системе (13).

Как и следовало ожидать, обе системы действительно различаются только значением массы и знаком ε. Вектор тока

$$I^r = E^r_{\sigma\tau}\psi^\sigma\overline{\psi}^\tau - E^r_{\sigma\tau}\overline{\chi}^\sigma\chi^\tau, \tag{14}$$

в силу соотношения (8), также имеет совершенно аналогичное α, β-расщепление:

$$\varepsilon I^r = \varepsilon\,(E^r_{\sigma\tau}\underset{\alpha}{\psi^\sigma}\underset{\alpha}{\bar{\psi}^\tau} - E^r_{\sigma\tau}\underset{\beta}{\bar{\chi}^\sigma}\underset{\beta}{\chi^\tau}) + (-\varepsilon)\,(E^r_{\sigma\tau}\underset{\alpha}{\bar{\chi}^\sigma}\underset{\alpha}{\chi^\tau} - E^r_{\sigma\tau}\underset{\beta}{\psi^\sigma}\underset{\beta}{\bar{\psi}^\tau}), \qquad (15)$$

причем вследствие уравнений (13) дивергенция каждого тока обращается в нуль независимо. Записывая в подробной форме уравнения (13), опуская электромагнитные потенциалы и выражая третьи и четвертые компоненты через вторые и первые [с помощью равенств (5) и (5′)], получаем систему уравнений Дирака

$$\left.\begin{aligned} (\psi^1_{,1} - \psi^1_{,4}) + (\psi^2_{,2} + i\psi^2_{,3}) &= -i\,(a-b)\,\chi^1, \\ (\psi^1_{,2} - i\psi^1_{,3}) - (\psi^2_{,1} + \psi^2_{,4}) &= -i\,(a-b)\,\chi^2, \\ (\chi^1_{,1} + \chi^1_{,4}) + (\chi^2_{,2} + i\chi^2_{,3}) &= i\,(a-b)\,\psi^1, \\ (\chi^1_{,2} - i\chi^1_{,3}) - (\chi^2_{,1} - \chi^2_{,4}) &= i\,(a-b)\,\psi^2, \end{aligned}\right\} \text{для } \psi = \underset{\alpha}{\psi},\ \chi = \underset{\beta}{\chi}, \qquad (16)$$

и, соответственно, из уравнений (13′) получаем

$$\left.\begin{aligned} (\psi^1_{,1} + \psi^1_{,4}) + (\psi^2_{,2} - i\psi^2_{,3}) &= -i\,(a+b)\,\chi^1, \\ (\psi^1_{,2} + \psi^1_{,3}) - (\psi^2_{,1} - \psi^2_{,4}) &= -i\,(a+b)\,\chi^2, \\ (\chi^1_{,1} - \chi^1_{,4}) + (\chi^2_{,2} - i\chi^2_{,3}) &= i\,(a+b)\,\psi^1, \\ (\chi^1_{,2} + \chi^1_{,3}) - (\chi^2_{,1} + \chi^2_{,4}) &= i\,(a+b)\,\psi^2 \end{aligned}\right\} \text{для } \psi = \underset{\beta}{\psi},\ \chi = \underset{\alpha}{\chi}. \qquad (17)$$

Однако это разложение не означает, что теория полувекторов оказывается излишней, поскольку она в своей окончательной (простейшей) формулировке сводится к чисто спинорной системе. В самом деле, даже не учитывая (указанной в более ранних работах) возможности включения в общую теорию относительности, для которой чисто спинорная теория представляется искусственной, с точки зрения теории спиноров непонятно, почему в природе существуют как раз *две* элементарные инертные массы с одинаковым (с точностью до знака) электрическим зарядом.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ПОЛУВЕКТОРОВ КАК ОБЫЧНЫХ ВЕКТОРОВ С ОСОБЫМ ХАРАКТЕРОМ ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ*

(Совместно с В. Майером)

До сих пор полувекторы и спиноры строились в общей теории относительности и в пространстве Римана таким образом: в каждой точке многообразия вводилась локальная ортогональная система координат, относительно которой и определялись полувекторы. Эта система координат, в свою очередь, описывалась в гауссовской координатной системе матрицей ($h_{\sigma s}$), где греческие индексы относятся к локальной системе, а латинские — к гауссовской системе координат [1].

Поскольку вектор (a), согласно соотношению

$$a^{\sigma} = h^{\sigma}_{s} a^{s} \qquad (a^{s} = h^{s}_{\sigma} a^{\sigma}),$$

может быть произвольно отнесен как к гауссовской системе, так и к локальной системе, до сих пор считалось, что полувекторы могут быть описаны только в локальной системе, но не *непосредственно* в гауссовской системе.

В предлагаемой работе будет показано, что полувекторы можно отнести также и прямо к гауссовской системе. Это осуществляется при помощи величин, которые ведут себя относительно преобразований координат как обычные векторы, но отличаются от них другим характером дифференцирования. При этом оказывается, что закон дифференцирования определяется не одной только метрикой, но также и некоторым произвольно выбранным «абсолютным параллелизмом», хотя содержание дифференциальных соотношений, например уравнений Дирака, фактически от этого выбора не зависит.

---

* *Darstellung der Semi-Vektoren als gewöhnliche Vektoren von besonderem Differentiations Charakter.* (Mit W. Mayer.) Ann. of Math., 1934, 35, 104—110.

[1] A. Einstein, W. Mayer. Semivektoren und Spinoren. Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss. 1932, 522. (Статья 72.)

Мы вовсе не хотим утверждать, что развиваемое здесь представление следует предпочесть тому, которое характеризуется явным введением ортогонального 4-репера — тетрапода — $(h_{\sigma s})$. Тем не менее интересно показать на примере, что некоторая величина определяется не только законом преобразования, но точно так же, например, законом абсолютного дифференцирования.

В цитированной работе «Полувекторы и спиноры» при построении этих величин в пространстве R_4 общей теории относительности мы ввели некоторый тетрапод, который ставит в соответствие каждому локальному вектору ρ^σ обычный пространственный вектор ρ^s:

$$\rho_s = h_{\sigma s}\rho^\sigma, \qquad \rho_\sigma = h_{\sigma s}\rho^s. \tag{1}$$

Как и в цитируемой работе — мы предполагаем, что читатель знаком с ней — греческие индексы относятся к нормированному локальному реперу, латинские — к координатам в пространстве R_4.

Для тетрапода $h_{\sigma s}$ справедливы нормировочные соотношения

$$h^\sigma_s h_{\sigma t} = g_{st}, \qquad h_{\sigma s} h^s_t = g_{\sigma t}, \tag{2}$$

$$g_{\sigma t} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}. \tag{2'}$$

Так же как и для локального вектора, мы можем при помощи (комплексного) нормированного 4-репера $k_{\bar\sigma\bar s}$ поставить в соответствие каждому (локальному) полувектору (первого рода) $\psi^{\bar\sigma}$ некоторый пространственный полувектор $\psi_{\bar s}$:

$$\psi_{\bar s} = k_{\bar\sigma\bar s}\psi^{\bar\sigma}, \qquad \psi_{\bar\sigma} = k_{\bar\sigma\bar s}\psi^{\bar s}. \tag{3}$$

По отношению к преобразованию координат, $k_{\bar\sigma\bar s}$, а вместе с ним и $\psi_{\bar s}$, ведут себя, как обычные векторы; при изменении тетрапода:

$$h'_{\sigma s} = a^\tau_\sigma h_{\tau s}, \qquad a^\tau_\sigma \text{ — лоренцовское вращение} \tag{4}$$

$k_{\bar\tau\bar s}$ изменяется по закону

$$k'_{\bar\sigma\bar s} = b^\tau_\sigma k_{\bar\tau\bar s}, \tag{5}$$

где соотношение

$$a^\tau_\sigma = b^\rho_\sigma \bar b^\tau_\rho \tag{6}$$

представляет собой разложение лоренцова вращения на два с характерами b и $\bar b$. Отсюда следует, что пространственный полувектор $\psi_{\bar s}$ не изменяется при таких вращениях.

Вследствие принятой нормировки репера $k_{\bar{\sigma}\bar{s}}$ для пространственного метрического полутензора справедливо соотношение:

$$g_{\bar{s}\bar{\tau}} = k_{\bar{\sigma}\bar{s}} k_{\bar{\rho}\bar{\tau}} g^{\bar{\sigma}\bar{\rho}}, \tag{7}$$

$$g_{\bar{\sigma}\bar{\rho}} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix},$$

что означает:

$$g_{\bar{s}\bar{\tau}} \equiv g_{s\tau}; \tag{8}$$

метрический тензор $g_{s\tau}$ относится также и к полувеличинам.

При таком способе описания между пространственными полувеличинами и обычными векторами не существует никакого различия по отношению к преобразованию координат. Различие проявляется прежде всего при образовании ковариантных производных. Как бы ни был выбран трехиндексный символ, из (3) следует:

$$\psi_{\bar{s};\,r} = k_{\bar{\sigma}\bar{s};\,r}\psi^{\bar{\sigma}} + k_{\bar{\sigma}\bar{s}}\psi^{\bar{\sigma}}{}_{;\,r}. \tag{9}$$

Теперь можно говорить о полувекторе ψ так же просто, как если бы ковариантные и контравариантные, локальные и пространственные индексы представляли лишь различные возможности его записи. Но тогда высказывания $\psi_{\bar{s};r} = 0$ и $\psi^{\bar{\sigma}}_{;r} = 0$ должны быть полностью эквивалентны. Так будет в том и только в том случае, если

$$k_{\bar{\sigma}\bar{s};\,r} = k_{\bar{\sigma}\bar{s},\,r} - \Gamma^{\bar{\tau}}_{\bar{\sigma}r} k_{\bar{\tau}\bar{s}} - \Gamma^{\bar{w}}_{\bar{s}r} k_{\bar{\sigma}\bar{w}} = 0. \tag{10}$$

Так как [см. формулу (24) цитированной работы] трехиндексная величина $\Gamma^{\bar{\bar{\tau}}}_{\bar{\sigma}r}$ известна для локального полувектора, то соотношение (10) определяет соответствующую величину $\Gamma^{\bar{w}}_{\bar{s}r}$ для пространственного полувектора. Из соотношения (10) можно заключить, что эти величины не затрагиваются изменением (5) репера [2].

---

[2] Если $\psi'_{\bar{\sigma}} = b^{\tau}_{\sigma}\psi_{\bar{\tau}}$ — преобразование полувектора при вращении репера, то уравнение $b^{\tau}_{\sigma;r} = 0$ дает закон преобразования трехиндексного символа при вращении репера. Если производную записать в виде: $k_{\sigma s|r} = k_{\sigma s,r} - \Gamma^{\bar{r}}_{\bar{\sigma}r} k_{\bar{r}\bar{s}}$, то из соотношения ($\alpha$) ...$k'_{\bar{\sigma}\bar{s}} = b^{\tau}_{\sigma}k_{\bar{\tau}\bar{s}}$ следует, что всегда $k'_{\bar{\sigma}\bar{s}|r} = b^{\tau}_{\sigma r}k_{\bar{\sigma}\bar{s}}$. Кроме того $b^{\tau}_{\sigma|r} \equiv b^{\tau}_{\sigma;r} = 0$. Итак, вместе с соотношением (α) справедливо равенство $k'_{\bar{\sigma}\bar{s}|r} = b^{\tau}_{\sigma}k_{\bar{\tau}\bar{s}|r}$, откуда следует вышеупомянутое утверждение.

Теперь из соотношений (10) и (7) следует:

$$g_{\bar s\bar r;\,k} = g_{\bar s\bar r,\,k} - \Gamma^{\bar p}_{\bar s k} g_{\bar p\bar r} - \Gamma^{\bar p}_{\bar r k} g_{\bar s\bar p} = 0. \tag{11}$$

Так как благодаря равенству (8) справедливо также:

$$g_{sr;\,k} = g_{sr,\,k} - \left\{ {p \atop sk} \right\} g_{pr} - \left\{ {p \atop rk} \right\} g_{sp} = 0, \tag{11'}$$

то выражение (разность обоих верхних равенств)

$$\left\{ {p \atop sk} \right\} - \Gamma^{p}_{sk} = A^{p}_{sk} \tag{12}$$

симметрично относительно индексов p и s.

В цитированной работе мы ввели особый антисимметрический полутензор $v_{\bar\sigma\bar\tau}$, который определяется соотношением

$$v_{\bar\sigma\bar\tau} = -\frac{i}{2}\,\eta_{\bar\sigma\bar\tau\bar k\bar\lambda}\, v^{\bar k\bar\lambda}, \tag{13}$$

и остается инвариантом относительно вращений тетрапода. Производные полувекторов были выбраны при этом так, что выполнялось уравнение

$$v_{\bar\sigma\bar\tau;\,r} = 0 \tag{14}$$

для постоянного во всех точках $v_{\bar\sigma\bar\tau}$.

Исследуем соотношения, связанные с (13) и (14), для соответствующего пространственного полутензора:

$$v_{\bar h\bar j} = k^{\bar\sigma}_{h} k^{\bar\tau}_{j} v_{\bar\sigma\bar\tau} \qquad (v^{\bar k\bar\lambda} = k^{\bar k}_{r} k^{\bar\lambda}_{s} v^{\bar r\bar s}). \tag{15}$$

Умножая (13) на $k^{\bar\sigma}_{h}\, k^{\bar\tau}_{j}$, получаем [3]

$$v_{\bar h\bar j} = -\frac{i}{2}\,\eta_{\bar\sigma\bar\tau\bar k\bar\lambda}\, k^{\bar\sigma}_{h} k^{\bar\tau}_{j} k^{\bar k}_{r} k^{\bar\lambda}_{s} v^{\bar r\bar s} =$$

$$= -\frac{i}{2}\sqrt{-g}\,\eta_{\bar h\bar j\bar r\bar s}\, v^{\bar r\bar s} = -\frac{1}{2}\sqrt{g}\,\eta_{\bar h\bar j\bar r\bar s}\, v^{\bar r\bar s}. \tag{16}$$

Соотношение (16) имеет тот же характер, что и соотношение (13), так что, благодаря соотношению (10), из (15) следует:

$$v_{\bar h\bar j;\,r} = k^{\bar\sigma}_{h} k^{\bar\tau}_{j} v_{\bar\sigma\bar\tau;\,r}. \tag{17}$$

$v_{\bar h\bar j;r} = 0$ для любого $v_{\bar\sigma\bar\tau}$, для которого справедливо (14).

....

[3] Определитель $|k^{\sigma}_{h}|$ всегда равен $\pm\sqrt{-g}$, где корень положителен. Мы выбираем только такие реперы, для которых этот определитель равен $+\sqrt{-g}$.

До сих пор мы выбирали репер $k_{\bar{\sigma}\bar{s}}$, который позволяет связать с локальным полувектором некоторый пространственный полувектор; естественно, что от этого выбора зависит получаемый пространственный полувектор, который при изменении репера вращается определенным образом. Особый характер этого вращения мы обсудим позднее.

Если мы хотим найти простое выражение для пространственного тензора $E_{\bar{i}\bar{s}\bar{\bar{t}}}$, связанного с $E_{\alpha\bar{\sigma}\bar{\bar{\tau}}}$, то целесообразно выбрать репер $k_{\bar{\sigma}\bar{s}}$ особым образом, а именно, путем специального вращения (4), (5) добиться совпадения реперов h и k.

Мы можем воспользоваться этим частным случаем

$$h_{\bar{\sigma}\bar{s}} = k_{\bar{\sigma}\bar{s}} \tag{α}$$

при вычислении, так как пространственные величины (вектор, полувектор) остаются неизменными после их образования при последующих вращениях репера [которые, конечно, нарушают соотношение (α)]. Прежде чем вычислить $E_{\bar{i}\bar{s}\bar{\bar{t}}}$, мы хотим связать с входящим в $E_{\alpha\bar{\sigma}\bar{\bar{\tau}}}$ псевдовектором a^τ пространственный псевдовектор a_t с помощью соотношения

$$a_{\tilde{t}} = h_{\tilde{\tau}\tilde{t}}\, a^{\tilde{\tau}}, \qquad h_{\tilde{\tau}\tilde{t}} = h_{\tau t}. \tag{18}$$

Знак $\sim$ над индексом напоминает, что псевдовектор не испытывает никакого изменения при вращении репера (6):

$$a^{\tilde{\tau}'} = a^{\tau},$$

т. е. ведет себя как (упорядоченная) система четырех инвариантов. Запишем тензор $E^{\bar{\bar{\tau}}\bar{\sigma}\alpha}$ в следующей форме:

$$E^{\alpha\sigma\tau} = E^{\alpha\sigma\tau\rho} a_{\rho}, \tag{19}$$

где

$$E^{\alpha\sigma\tau\rho} = g^{\alpha\sigma}g^{\tau\rho} + g^{\alpha\tau}g^{\sigma\rho} - g^{\alpha\rho}g^{\sigma\tau} + i\eta^{\alpha\sigma\tau\rho}. \tag{20}$$

Тензор

$$E_{i\bar{s}\bar{\bar{t}}} = h_{\alpha i} k_{\bar{\sigma}\bar{s}} \bar{k}_{\bar{\bar{\tau}}\bar{\bar{t}}} E^{\alpha\bar{\sigma}\bar{\bar{t}}},$$

так что, используя соотношение (α):

$$E_{ist} = h_{\alpha i}h_{\sigma s}h_{\tau t}\, E^{\alpha\sigma\tau} = h_{\alpha i}h_{\sigma s}\, h_{\tau t}\, E^{\alpha\sigma\tau\rho} a_{\rho} = E_{istr} a^{r}, \tag{21}$$

где

$$E_{istr} = g_{is}g_{tr} + g_{it}g_{sr} - g_{ir}g_{st} - \sqrt{g}\,\eta_{istr}. \tag{21$'$}$$

В формулах (21) и (21′) выясняется, что пространственный E-тензор получается из пространственной метрики точно так же, как получается из формулы (19), (20) локальный E-тензор из локальной метрики. Так как

локальный псевдовектор остается неизменным при изменении репера (и координат), то его ковариантную производную мы можем определить, не используя (отличных от нуля) трехиндексных величин:

$$a^{\tilde{\tau}}_{;r} = a^{\tilde{\tau}}_{,r} = \frac{\partial a^{\tilde{\tau}}}{\partial x_r}. \tag{22}$$

Из соотношения (18) следует теперь при любом выборе трехиндексного символа:

$$a_{\tilde{\tau};\,r} = h_{\tilde{\tau}\tilde{t}}\, a^{\tilde{t}}_{;\,r} + h_{\tilde{\tau}\tilde{t};\,r}\, a^{\tilde{t}}. \tag{23}$$

Псевдовектор можно описывать как пространственный или локальный псевдовектор, если трехиндексные величины для пространственного псевдовектора выбрать соответственно условию:

$$h_{\tilde{\tau}\tilde{t};r} = h_{\tilde{\tau}\tilde{t},r} - \Delta^{\tilde{s}}_{\tilde{t}\,r}\, h_{\tilde{\tau}s} = 0. \tag{24}$$

Умножая это соотношение на $h^{\tau k}$, мы получаем эти величины в форме

$$\Delta^{\tilde{k}}_{\tilde{t}\,r} = h^{\tilde{\tau}k}\, h_{\tilde{\tau}\tilde{t},\,r}, \tag{25}$$

т. е. в форме известных «скобок», которые через репер h определяют абсолютный параллелизм. Вместо равенств (23) справедливо соотношение

$$a_{\tilde{\tau};\,r} = h_{\tilde{\tau}\tilde{t}}\, a^{\tilde{t}}_{;\,r}. \tag{25'}$$

Если $a^{\tilde{\tau}}$ — постоянна, то $a_{\tilde{t}}$ обладает свойством абсолютного параллелизма: $a_{\tilde{t};r} = 0$.

Теперь нам осталось определить трехиндексный символ $\Gamma^{\bar{p}}_{sr}$ для производных пространственных полувеличин. Для этого воспользуемся соотношениями:

$$h_{\tau t;\,k} = h_{\tau t,\,k} - \left\{ {r \atop tk} \right\} h_{\tau r} - \mathrm{P}^{\sigma}_{\tau k} h_{\sigma t} = 0, \tag{26}$$

$$h_{\bar{\tau}\bar{t};\,k} = h_{\bar{\tau}\bar{t},\,k} - \Gamma^{\bar{r}}_{\bar{t}k}\, h_{\bar{\tau}\bar{r}} - \Gamma^{\bar{\sigma}}_{\bar{\tau}k}\, h_{\bar{\sigma}\bar{t}} = 0, \tag{26'}$$

$$h_{\bar{\bar{\tau}}\bar{\bar{t}};\,k} = h_{\bar{\bar{\tau}}\bar{\bar{t}},\,k} - \bar{\Gamma}^{\bar{\bar{r}}}_{\bar{\bar{t}}k}\, h_{\bar{\bar{\tau}}\bar{\bar{r}}} - \bar{\Gamma}^{\bar{\bar{\sigma}}}_{\bar{\bar{\tau}}k}\, h_{\bar{\bar{\sigma}}\bar{\bar{t}}}. \tag{26''}$$

Здесь $\mathrm{P}^{\sigma}_{\tau k}$ — трехиндексный символ для производной локального вектора; для этих величин, антисимметричных по отношению к σ и τ, справедливо u, v-разложение [формула (24) цитированной работы]:

$$\mathrm{P}_{\sigma\tau k} = \Gamma_{\sigma\tau k} + \bar{\Gamma}_{\sigma\tau k}. \tag{27}$$

Из двух первых соотношений (26) и из (27) следует:

$$\left(\left\{ {r \atop tk} \right\} - \Gamma^{\bar{r}}_{\bar{t}k}\right) h_{\tau r} = -\left[\mathrm{P}^{\sigma}_{\tau k} - \Gamma^{\bar{\sigma}}_{\bar{\tau} k}\right]_{\sigma t} = -\overline{\Gamma}^{\sigma}_{\tau k}\, h_{\sigma t}, \tag{28}$$

и, соответственно,

$$\left\{ {s \atop tk} \right\} - \Gamma^{\bar{s}}_{\bar{t}k} = -\overline{\Gamma}^{\sigma}_{\tau k} h_{\sigma t} h^{\tau s} = V^{s}_{t\,(k)}. \tag{28'}$$

Так как $\overline{\Gamma}^{\sigma}_{\tau k}$ ведет себя алгебраически как V-тензор по индексам σ, τ, то это справедливо и по отношению к соответствующим индексам s, t в левой части равенства (28′), что и отмечено обозначением $V^{s}_{t(r)}$.

Из двух последних соотношений (26) и равенства (27) следует далее:

$$2h_{\tau t,k} - \left(\Gamma^{\bar{r}}_{\bar{t}k} + \overline{\Gamma}^{\bar{\bar{r}}}_{\bar{\bar{t}}k}\right) h_{\tau r} - \mathrm{P}^{\sigma}_{\tau k} h_{\sigma t} = 0; \tag{29}$$

комбинируя это уравнение еще раз с первым соотношением (26), получаем в результате:

$$h_{\tau t,k} + \left[\left\{ {r \atop tk} \right\} - \Gamma^{\bar{r}}_{\bar{t}k} - \overline{\Gamma}^{\bar{\bar{r}}}_{\bar{\bar{t}}k}\right] h_{\tau r} = 0. \tag{30}$$

Наконец, из (30) и (24) следует:

$$\left[\left\{ {r \atop tk} \right\} + \Delta^{\bar{r}}_{\bar{t}k} - \Gamma^{\bar{r}}_{\bar{t}k} - \overline{\Gamma}^{\bar{\bar{r}}}_{\bar{\bar{t}}k}\right] h_{\tau r} = 0. \tag{31}$$

Итак,

$$\left\{ {s \atop tk} \right\} - \Delta^{\tilde{s}}_{\tilde{t}k} = \left[\left\{ {s \atop tk} \right\} - \Gamma^{\bar{s}}_{\bar{t}k}\right] + \left[\left\{ {s \atop tk} \right\} - \overline{\Gamma}^{\bar{\bar{s}}}_{\bar{\bar{t}}k}\right] = V^{s}_{t(k)} + U^{s}_{t(k)}. \tag{32}$$

Соотношение (32) представляет, таким образом, разложение антисимметричного по индексам s, t тензора $\left\{ {s \atop tk} \right\} - \Delta^{s}_{tk}$ на u- и v-компоненты. При этом равенство (28′) определяет величину $\Gamma^{\bar{s}}_{\bar{t}k}$ простейшим образом. Выбранный h-репер входит в вычисление только через трехиндексный символ Δ^{s}_{tk} для соответствующего этому реперу «абсолютного параллелизма».

Но и последний не имеет никакого значения для структуры уравнений Дирака [4], поскольку при изменении этого абсолютного параллелизма полу- и псевдовекторы испытывают определенные преобразования, так что уравнения Дирака остаются выполненными.

В заключение мы хотим найти преобразования, которым подвергается пространственный псевдовектор и, соответственно, пространственный полувектор при изменении локального репера и абсолютного параллелизма.

....

[4] A. Einstein, W. Mayer. Proc. Akad. Wet. (Amsterdam), 1933, 36, 497. (Статья 72.)

Для этого мы воспользуемся нашими знаниями о поведении соответствующих локальных величин. При вращении репера:

$$h'^{\sigma}_{s} = a^{\sigma}_{\tau} h^{\tau}_{s} \tag{33}$$

(где a^{σ}_{τ} — лоренцово вращение, а соотношение

$$a^{\sigma}_{\tau} = b^{\sigma}_{\lambda} \bar{b}^{\lambda}_{\tau} \tag{34}$$

представляет собой соответствующее b, $\bar{b}$-разложение) пространственный вектор

$$\rho_l = h^{\sigma}_{l} \rho_{\sigma} \tag{35}$$

не изменяется. Пространственный псевдовектор

$$a_{\tilde{l}} = h^{\sigma}_{l} a_{\tilde{\sigma}} \qquad (a_{\tilde{\sigma}} = h^{l}_{\sigma} a_{\tilde{l}}) \tag{36}$$

вследствие равенства $a'_{\tilde{\sigma}} = a_{\tilde{\sigma}}$ подвергается лоренцову вращению, которое задается уравнениями:

$$a'_{\tilde{l}} = h'^{\sigma}_{l} a_{\tilde{\sigma}} = h'^{\sigma}_{l} h^{k}_{\sigma} a_{\tilde{k}} = A^{k}_{l} a_{\tilde{k}}, \tag{37}$$

$$A^{k}_{l} = h'^{\sigma}_{l} h^{k}_{\sigma} = a^{\sigma}_{\tau} h^{\tau}_{l} h^{k}_{\sigma}. \tag{37'}$$

Так как

$$\rho_{\bar{l}} = h^{\sigma}_{l} \rho_{\bar{\sigma}} \tag{38}$$

— пространственный полувектор, то для $\rho_{\bar{l}}$ справедливы равенства:

$$\rho'_{\bar{l}} = h'^{\sigma}_{l} \rho'_{\bar{\sigma}} = (a^{\sigma}_{\tau} h^{\tau}_{l})(b^{\mu}_{\sigma} \rho_{\bar{\mu}}) = b^{\sigma}_{\alpha} \bar{b}^{\alpha}_{\tau} b^{\mu}_{\sigma} h^{\tau}_{l} \rho_{\bar{\mu}} = \bar{b}^{\mu}_{\tau} h^{\tau}_{l} \rho_{\bar{\mu}} = \bar{b}^{\mu}_{\tau} h^{\tau}_{l} h^{k}_{\mu} \rho_{\bar{k}} = \bar{B}^{k}_{l} \rho_{\bar{k}}, \tag{39}$$

где

$$B^{k}_{l} = b^{\sigma}_{\tau} h^{\tau}_{l} h^{k}_{\sigma} \tag{39'}$$

является B-преобразованием, связанным преобразованием Лоренца A^{k}_{l} (37′). В самом деле, это следует из равенств:

$$\left. B^{k}_{l} \bar{B}^{r}_{k} = (b^{\mu}_{\tau} h^{\tau}_{l} h^{k}_{\mu})(\bar{b}^{\alpha}_{\beta} h^{\beta}_{k} h^{r}_{\alpha}) = b^{\beta}_{\tau} \bar{b}^{\alpha}_{\beta} h^{\tau}_{l} h^{r}_{\alpha} = b^{-\alpha}_{\beta} b^{\beta}_{\tau} h^{\tau}_{l} h^{r}_{\alpha} = a^{\alpha}_{\tau} h^{\tau}_{l} h^{r}_{\alpha} = A^{r}_{l}. \right\} \tag{40}$$

Соотношения $A^{k}_{l;r} = 0$ позволяют сделать заключение о преобразовании трехиндексных символов для производной пространственного полувектора и псевдовектора.

1935

76

МОЖНО ЛИ СЧИТАТЬ КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ РЕАЛЬНОСТИ ПОЛНЫМ? *

(Совместно с Б. Подольским и Н. Розеном)

В полной физической теории существует определенный элемент, соответствующий каждому элементу реальности. Достаточным условием реальности той или иной физической величины является возможность предсказания ее с достоверностью, не нарушая системы. В квантовой механике в случае двух физических величин, описываемых некоммутирующими операторами, знание одной из этих величин делает невозможным знание другой. Тогда, либо 1) описание реальности в квантовой механике с помощью волновой функции является неполным, либо 2) эти две физические величины не могут одновременно обладать реальностью. Рассмотрение проблемы предсказания поведения некоторой системы на основе измерений, выполненных над другой системой, которая предварительно взаимодействовала с рассматриваемой, приводит к результату, что если утверждение «1» неверно, то утверждение «2» также неверно. Таким образом, это приводит к заключению, что описание физической реальности с помощью волновой функции является неполным.

1

При анализе физической теории необходимо учитывать различие между объективной реальностью, которая не зависит ни от какой теории, и теми физическими понятиями, с которыми оперирует теория. Эти понятия вводятся в качестве элементов, которые должны соответствовать объективной реальности, и с помощью этих понятий мы и представляем себе эту реальность.

Для суждения об успехе физической теории мы можем задать себе два вопроса: 1) Правильна ли теория? и 2) Является ли даваемое теорией описание полным? Только в том случае, если на оба эти вопроса можно дать положительные ответы, концепции теории могут быть признаны удовлетворительными. Первый вопрос — о правильности теории — ре-

* *Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality be considered complete?* (With B. Podolsky and N. Rosen). Phys. Rev., 1935, 47, 777—780.,

шается в зависимости от степени согласия между выводами теории и человеческим опытом. Этот опыт, который только и позволяет нам делать заключение о действительности, в физике принимает форму эксперимента и измерения. Мы хотим рассмотреть здесь, имея в виду квантовую механику, второй из поставленных выше вопросов.

Какой бы смысл ни вкладывался в термин «*полное* описание», от всякой полной теории, как нам кажется, необходимо требовать следующее: *каждый элемент физической реальности должен иметь отражение в физической теории.* Мы будем называть это условием полноты. Таким образом, на второй вопрос легко ответить, если мы сможем выяснить, что является элементами физической реальности.

Элементы физической реальности не могут быть определены при помощи априорных философских рассуждений; они должны быть найдены на основе результатов экспериментов и измерений. Однако для наших целей нет необходимости давать исчерпывающее определение реальности. Мы удовлетворимся следующим критерием, который считаем разумным. *Если мы можем, без какого бы то ни было возмущения системы, предсказать с достоверностью* (т. е. вероятностью, равной единице) *значение некоторой физической величины, то существует элемент физической реальности, соответствующий этой физической величине.* Нам кажется, что этот критерий, хотя он далеко не исчерпывает всех возможных способов распознавания физической реальности, по крайней мере, дает нам один из таких способов, коль скоро выполняются сформулированные в нем условия. Этот критерий, рассматриваемый не как необходимое, а только лишь как достаточное условие реальности, находится в согласии как с классическим, так и с квантовомеханическим представлением о реальности.

Чтобы проиллюстрировать нашу мысль, рассмотрим квантовомеханическое описание поведения частицы, имеющей одну степень свободы. Основное понятие — это понятие *состояния*, которое по предположению полностью характеризуется волновой функцией ψ. Последняя является функцией переменных, выбранных для описания поведения частицы. Каждой физически наблюдаемой величине A ставится в соответствие оператор, который можно обозначить той же буквой.

Если ψ есть собственная функция оператора A, т. е., если

$$\psi' \equiv A\psi = a\psi, \tag{1}$$

где a — число, то физическая величина A имеет с достоверностью значение a, коль скоро частица находится в состоянии ψ. Если ψ удовлетворяет уравнению (1), то, согласно нашему критерию реальности, для частицы в состоянии ψ существует элемент физической реальности, соответствую-

щий физической величине A. Пусть, например,

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h} p_0 x}, \tag{2}$$

где h — постоянная Планка, p_0 — некоторое постоянное число и x — независимая переменная. Так как оператор, соответствующий количеству движения частицы, имеет вид

$$p = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \tag{3}$$

то мы получаем:

$$\psi' = p\psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = p_0 \psi. \tag{4}$$

Таким образом, в состоянии, которое определяется уравнением (2), количество движения имеет с достоверностью значение p_0. Значит, в этом случае имеет смысл говорить, что количество движения частицы в состоянии ψ реально.

С другой стороны, если уравнение (1) не выполняется, мы больше не можем говорить о том, что физическая величина A имеет определенное значение. Так обстоит дело, например, с координатой частицы. Оператор q, соответствующий координате, есть оператор умножения на независимую переменную. Таким образом,

$$q\psi = x\psi \neq a\psi. \tag{5}$$

Согласно квантовой механике, мы только можем сказать, что относительная вероятность того, что измерение координаты дает результат, лежащий между a и b, равна

$$P(a, b) = \int_a^b \bar{\psi}\psi\, dx = \int_a^b dx = b - a. \tag{6}$$

Так как эта вероятность не зависит от a, а зависит только от разности $b - a$, мы видим, что все значения координаты равновероятны.

Итак, для частицы в состоянии ψ [формула (2)] определенного значения координаты предсказать нельзя, а его можно получить только путем непосредственного измерения. Такое измерение вызовет, однако, возмущение частицы, и, таким образом, изменит ее состояние. После того как координата будет определена, частица уже не будет больше находиться в состоянии, задаваемом формулой (2). Обычно в квантовой механике из этого делается следующий вывод: *если количество движения частицы известно, то ее координата не имеет физической реальности.*

В квантовой механике доказывается и более общее положение: если операторы, соответствующие двум физическим величинам, скажем A и B, не коммутируют, т. е. если $AB \neq BA$, то точное знание одной из этих величин исключает точное знание другой. Кроме того, каждая попытка экспериментально определить вторую величину будет менять состояние таким образом, что уничтожит знание первой.

Из этого следует, что или 1) *квантовомеханическое описание реальности посредством волновой функции неполно* или 2) *когда операторы, соответствующие двум физическим величинам, не коммутируют, эти две величины не могут одновременно быть реальными*. Ибо, если бы обе они одновременно были реальными, и следовательно, имели определенные значения, то эти значения должны были бы по условию полноты содержаться в полном описании. Значит, если бы волновая функция обеспечивала полное описание реальности, то оно должно было бы включать эти значения, и их можно было бы предсказывать. Так как это не имеет места, то мы остаемся перед сформулированной выше альтернативой.

В квантовой механике обычно предполагается, что волновая функция действительно дает полное описание физической реальности для системы в состоянии, которому она соответствует. На первый взгляд это предположение вполне приемлемо, так как информация, которая может быть получена из знания волновой функции, кажется точно соответствующей той, которую можно получить при помощи измерений, не изменяя состояния системы. Мы покажем, однако, что это предположение вместе с данным выше критерием реальности приводит к противоречию.

2

Для этой цели вообразим себе, что имеются две системы I и II, которым мы даем взаимодействовать от момента времени $t = 0$ до $t = T$, после чего между обеими частями уже не происходит больше никакого взаимодействия. Кроме того, мы предположим, что состояния обеих систем до $t = 0$ были известны. Мы можем тогда вычислить с помощью уравнения Шредингера состояние объединенной системы I + II во всякий последующий момент времени, в частности для любого $t > T$. Обозначим соответствующую волновую функцию через Ψ. Мы не можем, однако, вычислить того состояния, в котором каждая из двух систем останется после взаимодействия. Согласно квантовой механике, это состояние может быть найдено только с помощью последующих измерений, путем процесса, известного под названием «редукции волнового пакета». Рассмотрим сущность этого процесса.

Пусть a_1, a_2, a_3,... — собственные значения некоторой физической величины A, относящейся к системе I, и $u_1(x_1)$, $u_2(x_1)$, $u_3(x_1)$,... — соответ-

ствующие собственные функции, причем x_1 обозначает совокупность переменных, которые служат для описания первой системы. Тогда Ψ, рассматриваемая как функция от x_1, может быть выражена в виде ряда

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(x_2)\, u_n(x_1), \tag{7}$$

где x_2 обозначает переменные, которые служат для описания второй системы. Здесь величины ψ_n (x_2) должны рассматриваться просто как коэффициенты разложения Ψ в ряд по ортогональным функциям $u_n(x)$. Предположим теперь, что величина A измерена, причем найдено, что она имеет значение a_k. Отсюда выводят заключение, что после измерения первая система остается в состоянии, описываемом волновой функцией $u_k(x_1)$, тогда как вторая система — в состоянии с волновой функцией $u_k(x_2)$. Это и есть процесс редукции волнового пакета: волновой пакет, задаваемый бесконечным рядом (7), сводится к одному члену ψ_k (x_2) $u_k(x_1)$.

Последовательность функций $u_n(x_1)$ определяется выбором физической величины A. Если вместо нее мы выбрали бы другую величину, скажем B, имеющую собственные значения $b_1, b_2, b_3, \ldots$ и собственные функции $v_1(x_1)$, $v_2(x_1)$, $v_3(x_1), \ldots$, мы бы получили вместо соотношения (7) разложение

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{s=1}^{\infty} \varphi_s(x_2)\, v_s(x_1), \tag{8}$$

где величины $\varphi_s(x_2)$ представляют собой новые коэффициенты. Если теперь измеряется величина B, причем она оказывается равной b_r, то мы заключаем, что после измерения первая система остается в состоянии, которое описывается функцией $v_r(x_1)$, а вторая система остается в состоянии, которое описывается функцией $\varphi_r(x_2)$.

Мы видим поэтому, что в результате двух различных измерений, произведенных над первой системой, вторая система может оказаться в двух разных состояниях, описываемых различными волновыми функциями. С другой стороны, так как во время измерения эти две системы уже не взаимодействуют, то в результате каких бы то ни было операций над первой системой во второй системе уже не может получиться никаких реальных изменений. Это, конечно, является лишь другой формулировкой того, что понимается под отсутствием взаимодействия между двумя системами. Таким образом, *одной и той же реальности* (вторая система после взаимодействия с первой) *можно сопоставить две различные функции* (в нашем примере ψ_k и φ_r).

Но ведь может случиться, что две волновые функции ψ_k и φ_r являются собственными функциями двух некоммутирующих операторов, соответст-

вующих некоторым физическим величинам P и Q. Что такой случай действительно возможен, лучше всего можно показать на примере. Предположим, что две системы являются двумя частицами и что функция $\Psi(x_1, x_2)$ равна

$$\Psi(x_1, x_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{2\pi i}{h}(x_1 - x_2 + x_0)p}\, dp, \tag{9}$$

где x_0 — некоторая постоянная. Пусть величиной A будет количество движения первой частицы; тогда, как мы знаем из уравнения (4), ее собственные функции, соответствующие собственному значению p, будут

$$u_p(x_1) = e^{\frac{2\pi i}{h} p x_1}. \tag{10}$$

Так как мы имеем здесь случай непрерывного спектра, разложение (7) перепишется в виде

$$\Psi(x_1, x_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_p(x_2)\, u_p(x_1)\, dp, \tag{11}$$

где

$$\psi_p(x_2) = e^{-\frac{2\pi i}{h}(x_2 - x_0)p}. \tag{12}$$

Но ψ_p является собственной функцией оператора

$$P = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_2}, \tag{13}$$

соответствующей собственному значению количества движения второй частицы $-p$. С другой стороны, если величина B есть координата первой частицы, то ее собственной функцией, соответствующей собственному значению x, будет

$$v_x(x_1) = \delta(x_1 - x), \tag{14}$$

где $\delta(x_1 - x)$ — известная дельта-функция Дирака. Соотношение (8) в этом случае принимает вид

$$\Psi(x_1, x_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_x(x_2)\, v_x(x_1)\, dx, \tag{15}$$

где

$$\varphi_x(x_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{2\pi i}{h}(x - x_2 + x_0)p}\, dp = h\delta(x - x_2 + x_0). \tag{16}$$

Но φ_x является собственной функцией оператора

$$Q = x_2, \tag{17}$$

соответствующей собственному значению $x + x_0$ координаты второй частицы. Так как

$$PQ - QP = \frac{h}{2\pi i}, \tag{18}$$

то мы показали, что, вообще говоря, возможен случай, когда ψ_k и φ_r являются собственными функциями двух некоммутирующих операторов, соответствующих двум физическим величинам.

Вернемся теперь к общему случаю, к которому относятся соотношения (7) и (8). Мы предположим, что ψ_k и φ_r действительно являются собственными функциями некоторых некоммутирующих операторов P и Q, причем ψ_k соответствует собственному значению p_k, а φ_r соответствует собственному значению q_r. В таком случае, измерив A и B, мы сможем предсказать с достоверностью и без какого бы то ни было возмущения второй системы либо значение величины P (т. е. p_k), либо значение величины Q (т. е. q_r). Согласно нашему критерию реальности, в первом случае мы должны считать элементом реальности величину P, а во втором случае элементом реальности будет величина Q. Но, как мы видели, обе волновые функции ψ_k и φ_r относятся к одной и той же реальности.

Выше мы показали, что или 1) квантовомеханическое описание реальности посредством волновой функции не является полным или 2) если операторы, соответствующие двум физическим величинам, не коммутируют, эти две величины не могут одновременно обладать реальностью. Исходя затем из предположения, что волновая функция действительно дает полное описание физической реальности, мы пришли к выводу, что две физические величины с некоммутирующими операторами могут быть реальными одновременно. Таким образом, отрицание «1» приводит к отрицанию единственного остающегося предположения «2». Итак, мы вынуждены заключить, что квантовомеханическое описание физической реальности посредством волновых функций не является полным.

На это заключение можно было бы возражать, основываясь на том, что наш критерий реальности не является достаточно ограничивающим. Действительно, мы бы не пришли к нашему заключению, если бы настаивали на том, что две или больше физических величины могут одновременно считаться элементами реальности *только в том случае, если их можно одновременно измерить или предсказать*. С этой точки зрения величины P и Q одновременно не обладают реальностью, поскольку предсказать можно либо P, либо Q, но не P и Q одновременно. Здесь реальность P и Q ставится в зависимость от процесса измерения, производимого над первой

системой, хотя этот процесс никоим образом не влияет на вторую систему. Никакое разумное определение реальности не должно, казалось бы, допускать этого.

Хотя мы и показали, что волновая функция не дает полного описания физической реальности, мы оставили открытым вопрос о том, существует ли такое описание или нет. Мы думаем, однако, что такая теория возможна.

Поступила 25 марта 1935 г.

Статья в русском переводе опубликована в журнале «Успехи физических наук» (1936, 16, стр. 436). Вместе с этой статьей под тем же заголовком опубликована вступительная статья В. А. Фока и ответ Нильса Бора.

1948

77

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И ДЕЙСТВИТЕЛЬНОСТЬ*

В этой статье я хочу кратко и элементарно изложить, почему я не считаю метод квантовой механики в принципе удовлетворительным. Однако в то же время я хочу заметить, что никоим образом не собираюсь отрицать того, что эта теория представляет выдающийся, в известном смысле даже окончательный, шаг в физическом познании. Мне представляется, что эта теория будет содержаться в более поздней примерно так, как геометрическая оптика в волновой оптике: связи останутся, но основа будет развита и, соответственно, заменена более широкой.

I

Свободную частицу в некоторый момент времени я представляю себе описываемой (полно в смысле квантовой механики) пространственно ограниченной ψ-функцией. Согласно такому представлению, частица не имеет ни точно определенного количества движения (импульса), ни точно определенного положения в пространстве.

В каком смысле должен я теперь представлять себе то, что это описание отражает действительно конкретное положение дел? Мне представляются возможными два близких понимания, которые мы и сопоставим:

а) В действительности (свободная) частица имеет определенное положение в пространстве и определенный импульс, если даже они в том же индивидуальном случае не могут быть одновременно установлены путем измерения. Согласно этому толкованию, ψ-функция дает *неполное* описание реального положения вещей.

---

* *Quanten-Mechanik und Wirklichkeit.* Dialectica, 1948, II, 320—323.

Это толкование не является общепринятым у физиков. Его принятие привело бы к тому, что от физики потребовалось бы дать, наряду с неполным, полное описание положения вещей и найти законы такого описания. Этим были бы подорваны теоретические рамки квантовой механики.

б) Частица не имеет в действительности ни определенного импульса, ни определенного положения в пространстве; описание с помощью ψ-функции является в принципе полным описанием. Точное местоположение частицы, которое я получаю в результате его измерения, не может быть интерпретировано как местоположение частицы *до* измерения. Точная локализация, которая обнаруживается при измерении, будет проявляться только через неизбежное (не несущественное) воздействие измерения. Результат измерения зависит не только от реального положения частицы, но также и от принципиально неполного знания природы механизма измерения. Аналогично обстоит дело и в том случае, когда измеряется импульс или некоторая другая относящаяся к частице наблюдаемая величина. Это, пожалуй, наиболее предпочтительная у физиков современная интерпретация; следует признать, что в рамках квантовой механики только она естественным образом согласуется с эмпирическими фактами, выраженными в принципе неопределенности Гейзенберга.

Согласно этому толкованию, две различные (не только тривиально) ψ-функции описывают всегда две различные реальные ситуации (например, частицы с точно определенным положением в пространстве и, соответственно, частицы с точно определенным импульсом).

Сказанное справедливо, с необходимыми изменениями, также и для описания систем, состоящих из многих материальных точек. Здесь мы признаем также (в смысле интерпретации I „б“), что ψ-функция полностью описывает реальное положение вещей и что две (существенно) различные функции описывают две различные ситуации и тогда, когда они при проведении полного измерения приводят к совпадающим результатам; в этом случае совпадение результатов измерения будет отчасти приписано неполностью известному влиянию измерительного устройства.

II

Если спросить, что характерно для мира физических идей, независимо от квантовой теории, то прежде всего бросается в глаза следующее: понятия физики относятся к реальному внешнему миру, т. е. они предполагают идеи о вещах, требующих независимого от воспринимающих субъектов «реального существования» (тела, поля и т. д.); эти идеи, с другой стороны, приводятся в возможно более верное соответствие с чувственными восприятиями. Характерным для этих физических объектов явля-

ется, далее, то что они мыслятся распределенными некоторым образом в пространственно-временно́м континууме. Существенным для этого распределения вводимых в физику объектов является требование существования вещей в некоторый определенный момент времени независимо друг от друга, поскольку они «находятся в различных частях пространства». Без признания такой независимости существования («бытия как такового») пространственно отдаленных друг от друга объектов, которое берет свое начало от обыденного мышления, было бы невозможно физическое мышление в привычном для нас смысле. Без такого чистого обособления было бы неясно также, как могли формулироваться и проверяться физические законы. Теория поля довела этот принцип до крайности, локализовав в (четырехмерных) бесконечно малых пространственных элементах лежащие в ее основе независимо друг от друга существующие объекты, а также постулированные для них элементарные законы.

Для относительной независимости пространственно отдаленных объектов (A и B) характерна следующая идея: внешнее влияние A не имеет никакого *непосредственного* влияния на B; это известно как «принцип близкодействия», который последовательно применяется только в теории поля. Полное упразднение этого основного положения сделало бы невозможной идею о существовании (квази-) замкнутых систем и вместе с тем установление эмпирически проверяемых законов в привычном для нас смысле.

III

Я утверждаю, что квантовая механика в ее интерпретации (I„б“) не совместима с основным положением II.

Рассмотрим физическую систему S_{12}, которая состоит из двух подсистем: S_1 и S_2. Обе эти подсистемы в прошлом могли находиться в физическом взаимодействии. Но мы рассматриваем их в момент времени t, когда это взаимодействие уже отсутствует. Вся система описывается полностью (в смысле квантовой механики) ψ-функцией ψ_{12} с координатами $q_1, \ldots$, и, соответственно, $q_2, \ldots$, обоих подсистем [ψ_{12} будет представляться не как произведение вида $\underset{1}{\psi}(q_1, \ldots)\, \underset{2}{\psi}(q_2, \ldots)$, но только как сумма таких произведений]. В момент времени t обе подсистемы пространственно разделены друг от друга настолько, что ψ_{12} только тогда отлично от 0, когда $q_1, \ldots$ принадлежит ограниченной пространственной области R_1 и $q_2, \ldots$ — отделенной от R_1 пространственной области R_2.

В этом случае ψ-функции отдельных подсистем S_1 и S_2 прежде всего неизвестны и вообще не существуют. Но методы квантовой механики позволяют определить ψ_2 системы S_2 из ψ_{12}, если к тому же имеется в смысле квантовой механики полное измерение подсистемы S_1. Из определенной

таким образом первоначальной функции ψ_{12} системы S_{12} получают ψ-функцию ψ_2 подсистемы S_2.

В этом определении, однако, имеет существенное значение то, какого рода полное (в квантовомеханическом смысле) измерение подсистемы S_1 предпринимается, т. е. какую наблюдаемую мы измеряем. Если, например, S_1— одна-единственная частица, то нам позволяется измерить ее координаты, *или* компоненты ее импульса. Сообразно этому выбору мы получаем для ψ_2 другого рода представление, а именно такое, при котором в зависимости от выбора измерения системы S_1 следуют различного рода (статистические) предсказывания о дополнительных предпринимаемых измерениях в S_2. С точки зрения интерпретации I „б", это означает, что сообразно выбору полного измерения в S_1 создаются относительно S_2 различные реальные ситуации, которые описываются разного рода ψ_2, $\underline{\psi}_2$, $\underline{\underline{\psi}}_2$ и т. д.

С точки зрения *только* квантовой механики это не представляет никакой трудности. Сообразно особому выбору измерения в S_1, создается именно различная реальная ситуация, и нет необходимости поступать так, чтобы в той же самой системе S_2 одновременно сопоставлялись две или больше различные ψ-функции ψ_2, $\underline{\psi}_2$,...

Однако иначе обстоит дело в том случае, когда пытаются одновременно с принципами квантовой механики придерживаться принципа II о самостоятельном существовании имеющегося в двух разобщенных частях пространства R_1 и R_2 реального положения вещей. В нашем примере именно полное измерение в S_1 означает физическое вмешательство, которое касается только пространства R_2. Но такое вмешательство не может непосредственно оказать влияние на физическую реальность в отдаленной части пространства R_2. Из этого следовало бы, что каждое высказывание относительно S_2, которое мы могли бы получить на основе полного измерения в S_1, для системы S_2 должно было бы иметь значение также тогда, когда вообще никакого измерения в S_1 не производилось. Это означало бы, что для S_2 должны были бы быть справедливыми одновременно все высказывания, которые можно было бы вывести из положения о ψ_2 или $\underline{\psi}_2$ и т. д. Это, конечно, невозможно, когда ψ_2, $\underline{\psi}_2$ и т. д. означают отличное друг от друга реальное положение вещей в S_2, т. е. когда вступают в конфликт с интерпретацией I „б" ψ-функции.

Мне кажется, не подлежит сомнению, что физики, которые считают квантовомеханический способ описания принципиально окончательным, будут на эти соображения реагировать следующим образом: они откажутся от требования II о независимом существовании имеющихся в различных областях пространства физических реальностей; они могут с полным правом ссылаться на то, что квантовая теория явно нигде не применяет это требование.

Я соглашаюсь с этим, но хочу заметить, что, когда я рассматриваю известные мне физические явления и, в особенности, те их них, которые так успешно изучаются с помощью квантовой механики, то я все же нигде не нахожу факта, который казался бы мне достаточно основательным, чтобы отказаться от требования II. Поэтому я склонен думать, что следовало бы рассматривать описание квантовой механики в смысле I„а“как неполное и непрямое описание реальности, которое позже будет заменено опять полным и прямым.

Во всяком случае нужно, по моему мнению, остерегаться того, чтобы при отыскании единой основы для всей физики догматически опираться на схему современной теории.

Русский перевод статьи опубликован в журнале «Вопросы философии» за 1957 год (№ 3, стр. 126—128). В этом же номере журнала помещен перевод предисловия Эйнштейна к книге М. Джэммера «Понятие пространства» (см. том IV).

1953

78

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СООБРАЖЕНИЯ ПО ПОВОДУ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ОСНОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ *

Своеобразие современной ситуации в квантовой механике состоит, по-моему, в том, что сомнениям подвергается не математический аппарат теории, а физическая интерпретация ее утверждений. Каково отношение ψ-функции к конкретной единичной ситуации, т. е. к индивидуальному состоянию некоторой отдельно взятой системы? Иными словами: что говорит ψ-функция об (индивидуальном) «реальном состоянии»?

Прежде всего можно усомниться в том, что такой вопрос вообще имеет какой-либо смысл. Действительно, можно встать на такую точку зрения: «реальное» есть только результат отдельного наблюдения, а не то, что объективно существует в пространстве и времени независимо от акта наблюдения. Принимая эту чисто позитивистскую точку зрения, можно, очевидно, не думать о том, как понимать «реальное состояние» в рамках квантовой теории. Тогда попытки ответить на поставленный вопрос напоминают борьбу с призраками.

Но эта чисто позитивистская точка зрения — если ее проводить последовательно — имеет один непоправимый недостаток: она ведет к тому, что следует считать лишенными смысла вообще все словесные высказывания. Вправе ли мы говорить, что описание отдельного результата наблюдений имеет смысл и, соответственно, что оно истинно или ложно? Разве не может такое описание основываться на обмане чувств или на ощущениях, которые можно было бы истолковать как воспоминания о сновидениях или как галлюцинации? Имеет ли вообще какой-либо объективный смысл различие между ощущениями наяву и во сне? В конце концов, «реальными» остаются только ощущения некоего «я» без какой-либо возможности что-нибудь сказать о них. В самом деле, понятия, применяемые в высказываниях, при чисто позитивистском анализе все без исключений оказываются лишенными смысла.

* *Elementare Überlegungen zur Interpretation der Grundlagen der Quanten-Mechanik.* В сб. «Scientific Papers, presented to Max Born», 1953, Edinburgh: Oliver & Boyd, 33—40.

В действительности же применяемые в наших высказываниях независимые понятия и системы понятий являются творением человека, созданными им орудиями, оправдание и ценность которых основываются исключительно на том, что они позволяют «с пользой» упорядочить ощущения (оправданность). Иначе говоря, применение этих орудий оправдано, поскольку понятия позволяют «объяснить» [1] ощущения.

Только с точки зрения этой оправданности и следует выносить суждение об обоснованности понятий и систем понятий. Это относится также и к понятиям «физическая реальность», «реальность внешнего мира», «реальное состояние системы». Априори нет оснований считать эти понятия логически необходимыми или запрещать их; это решает только оправданность. За этими словами-символами кроется целая программа, которая безусловно служила основой развития физического мышления вплоть до создания квантовой теории: все должно сводиться к мысленным пространственно-временным объектам и к закономерным связям между этими объектами. В таком описании нет ничего, что было бы связано с эмпирическими знаниями об этих объектах. Например, Луне в каждый данный момент времени приписывается положение в пространстве (относительно некоторой системы координат), независимо от того, наблюдается это положение или нет. Этот способ описания и подразумевают, когда говорят о физическом описании «реального внешнего мира», каким бы ни был выбор элементарных понятий (материальные точки, поле и т. д.), положенных в основу такого описания.

Физики не подвергали серьезным сомнениям обоснованность этой программы, пока казалось, что все фигурирующие при таком описании понятия в принципе можно установить эмпирически в каждом отдельном случае. Иллюзорность подобных представлений убедительно показал Гейзенберг на примере квантовых явлений.

После его работ понятие «физической реальности» стало проблематичным и возник вопрос, что же собственно пытается описывать теоретическая физика (с помощью квантовой механики) и к чему относятся открываемые ею закономерности. На этот вопрос отвечают по-разному.

Чтобы подойти к ответу на этот вопрос, посмотрим, что говорит квантовая механика о макросистемах, т. е. о таких объектах, которые мы можем «воспринимать непосредственно». Мы знаем, что такие объекты и законы, управляющие ими, описываются классической физикой с большой, хотя и не сколь угодно высокой, точностью. Мы не сомневаемся, что такие объекты в каждый момент времени занимают некоторое реальное

[1] В основе словесного родства слов «правда» и «оправдываться» лежит родство по существу; не следует понимать это утверждение только в утилитарном смысле.

положение (место) и обладают некоторой скоростью (импульсом), т. е. они находятся в некотором *реальном состоянии* (все это в приближении, обусловленном квантовой структурой).

Спросим теперь: включает ли в себе квантовая механика (с вытекающими из нее ограничениями на точность) то реальное описание движения макроскопических тел, которое дает классическая механика? Если же на этот вопрос нельзя просто ответить «да», то в каком смысле об этом можно говорить? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим следующий конкретный пример.

Специальный пример

Рассмотрим систему, состоящую из шарика диаметром около 1 *мм*, который движется вперед и назад (вдоль оси X некоторой системы координат) между двумя параллельными стенками (расстояние между которыми составляет примерно 1 *м*). Пусть столкновения шарика со стенками будут идеально упругими. Теперь будем описывать стенки в этой идеализированной макроскопической системе круто возрастающим потенциалом, выражение для которого зависит только от координат материальных точек, образующих шарик. Пусть нам удалось сделать так, что в процессе отражения не устанавливается никакой связи между координатой центра тяжести шарика x и его «внутренними» координатами (включая угловые). Этим мы достигаем того, что для наших целей положение шарика (с точностью до его радиуса) может описываться одной координатой x.

С точки зрения квантовой механики здесь речь идет о процессе с точно заданной энергией. Тогда волна де Бройля (ψ-функция) будет гармонической по времени. Кроме того, она будет отлична от нуля только между $x = -l/2$ и $x = +l/2$. Вне этого отрезка ψ-функция равна нулю. Вследствие же непрерывности ψ-функции она должна обращаться в нуль в концевых точках отрезка, т. е. при $x = \pm l/2$.

Следовательно, ψ-функция является стоячей волной, которую можно представить на этом отрезке в виде суперпозиции двух гармонических волн, распространяющихся в противоположных направлениях:

$$\psi = \frac{1}{2} A e^{i\,(at-bx)} + \frac{1}{2} A e^{i\,(at+bx)}, \qquad (1)$$

или

$$\psi = A e^{iat} \cos(bx). \qquad (1a)$$

Из равенства (1а) легко видеть, что множитель A в обоих равенствах должен быть одинаковым, если мы хотим удовлетворить граничным условиям на концах отрезка. Не ограничивая общности, множитель A можно

взять вещественным. Согласно уравнению Шредингера, величина b полностью определяется массой m. Будем считать, что множитель A нормирован обычным способом.

Для правомерности сравнения этого примера с соответствующей задачей классической механики мы должны еще предположить, что длина волны де Бройля $2\pi/b$ мала по сравнению с l.

Прежде всего, примем, как обычно, вероятностную интерпретацию ψ-функции, предложенную Борном:

$$W = \int \psi\bar{\psi}\, dx = A^2 \int \cos^2(bx)\, dx.$$

Это — вероятность того, что координата x центра тяжести шарика лежит в заданном интервале Δx. Она равна просто $\mathrm{const}\cdot\Delta x$ — отвлекаясь от волновой «тонкой структуры», физическая реальность которой несомненна.

Как обстоит теперь дело с вероятностью значений импульса (скорости) шарика? Эту вероятность можно найти с помощью преобразования Фурье волновой функции ψ. Если бы формула (1) была справедлива при всех x от $-\infty$ до $+\infty$, то она и была бы искомым рядом Фурье. Тогда импульс имел бы два равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку определенных значения, обладающих равной вероятностью. Поскольку же оба цуга волн ограничены, каждый из них дает интеграл Фурье с тем более узким спектральным интервалом, чем большее число волн де Бройля укладывается на длине l. Это происходит потому, что для импульса возможны только два почти в точности равных по величине, но противоположных по знаку значения — согласующихся при этом со значениями в классическом случае,— и притом с одинаковой вероятностью.

Таким образом, с точностью до малых отклонений, обусловленных квантовой структурой, эти два статистических результата и есть то, что удовлетворяет «временно́му ансамблю» в случае классической теории. Следовательно, в этом отношении теория вполне удовлетворительна.

Но теперь возникает вопрос: может ли эта теория дать реальное описание отдельного события? На этот вопрос следует ответить: «нет». При этом существенно, что здесь речь идет о «макросистеме». Действительно, в случае макросистемы мы уверены, что она в каждый момент времени находится в «реальном состоянии», правильно (приближенно) описываемом классической механикой. Следовательно, отдельная макросистема рассматриваемого нами типа в каждый момент времени имеет почти определенную координату центра тяжести и — по крайней мере, усредненный по малому промежутку времени — почти определенный импульс (имеющий также определенный знак). Ни одно из этих двух значений нельзя получить из ψ-функции (1). Из нее можно получить (с помощью статистической интерпретации Борна) только такие результаты, которые относятся к *статистическому ансамблю* систем рассматриваемого типа.

То обстоятельство, что для рассматриваемой системы не всякая ψ-функция, удовлетворяющая уравнению Шредингера, приближенно соответствует реальному описанию в смысле классической механики, особенно четко проявляется при рассмотрении ψ-функции, являющейся суперпозицией двух решений типа (1) с частотами (или энергиями), существенно отличающимися друг от друга. В самом деле, такой суперпозиции вообще не соответствует ни один реальный случай в классической механике (она соответствует статистическому ансамблю таких реальных случаев в духе интерпретации Борна).

Обобщая сказанное, мы приходим к выводу: квантовая механика описывает ансамбль систем, но не отдельные системы. В этом смысле описание отдельной системы с помощью ψ-функции является неполным; ψ-функция не описывает реальное состояние такой системы.

Примечание. Против этого заключения можно возразить следующим образом. Рассмотренный нами случай строгой монохроматичности ψ-функции является предельным, и для него требование соответствия с задачей классической механики, возможно, окажется в виде исключения неправильным. Если взять конечный, хотя и малый интервал частот, то при соответствующем выборе амплитуд и фаз ψ-функций, участвующих в суперпозиции, можно получить ψ-функцию, которая будет приблизительно соответствовать определенной координате и определенному импульсу. Почему бы не попытаться рассматривать только такие ψ-функции и считать, что разрешенные ψ-функции описывают отдельные системы?

Такую возможность следует отвергнуть уже по той причине, что определенные значения координат в таком описании можно сохранить не для любых значений времени.

То обстоятельство, что уравнение Шредингера вместе с интерпретацией Борна не приводит к описанию реальных состояний отдельных систем, пробуждает, естественно, стремление к поискам теории, свободной от этого ограничения.

Пока в этом направлении были предприняты две попытки, причем обе основывались на использовании уравнения Шредингера и отказе от интерпретации Борна. Первая попытка восходит к де Бройлю; недавно ее с большим остроумием развивал Бом.

Подобно тому, как в своем первоначальном исследовании Шредингер пришел к волновому уравнению из рассмотрения аналогии с классической механикой (линеаризация уравнения Якоби аналитической механики), при выводе уравнения движения отдельной квантовой системы, описываемой решением уравнения Шредингера, следует исходить из той же аналогии. Правило заключается в следующем. Волновая функция ψ приводится к виду

$$\psi = Re^{iS}.$$

Так из ψ получаются две (вещественные) функции координат, R и S. Тогда, дифференцируя R по координатам, можно найти импульсы, или скорости, системы как функции времени, если координаты рассматриваемой отдельной системы в некоторый момент времени заданы.

Равенство (1а) показывает, что в нашем случае $\partial S/\partial x$, а значит и скорость, тождественно равны нулю. Такое возражение против этой теоретической попытки, выдвинутое, впрочем, еще четверть века назад Паули, применительно к нашему примеру является особенно веским. Обращение скорости в нуль противоречит разумному требованию, что в случае макросистемы движение приближенно должно соответствовать классической механике.

Вторая попытка прийти к описанию реального состояния отдельной системы на основе уравнения Шредингера недавно была предпринята самим Шредингером. Его идея, если говорить коротко, заключается в следующем. Функция ψ сама является реальностью и не нуждается в интерпретации Борна. Атомистических образований, о которых до сих пор должно было что-то говорить ψ-поле, не существует вообще, по крайней мере как локализованных объектов. В применении к нашей макросистеме это означает: макроскопическое тело, как таковое, не существует вообще; во всяком случае не существует — хотя бы приближенно — таких вещей, как положение его центра тяжести в данный момент времени. Следовательно, здесь также нарушается требование, чтобы квантовомеханическое описание движения макросистемы приближенно соответствовало описанию классической механики.

Результат нашего рассмотрения сводится к следующему. Единственной приемлемой пока интерпретацией уравнения Шредингера является статистическая интерпретация, данная Борном. Однако она не описывает реального состояния отдельной системы, а только позволяет делать статистические высказывания об ансамблях систем.

По моему мнению, в принципе неверно класть в основу физики такие теоретические представления, поскольку нельзя отказаться от возможности объективного описания отдельной *макросистемы* (от описания «реального состояния») без того, чтобы физическая картина мира в известной степени «скрылась в тумане». В конце концов, кажется, неизбежным представление, что физика должна стремиться к описанию реального состояния отдельной системы. Природу в целом можно рассматривать только как отдельную (однократно существующую) систему а не как «ансамбль систем».

79

ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОБ ОСНОВНЫХ ПОНЯТИЯХ *

Я хочу предпослать нашей работе [1], написанной совместно с г-жой Б. Кауфман и предназначенной для этого сборника, несколько слов на том единственном языке, на котором я могу говорить свободно. Это — слова извинения. Они должны объяснить, почему несмотря на то, что в сравнительно молодом возрасте я с восхищением воспринял гениальное открытие де Бройлем внутренней связи между дискретными квантовыми состояниями и резонансными состояниями, я все же непрестанно предпринимал попытки найти другой путь, следуя по которому можно было бы дать иной метод решения загадки квантов или, по крайней мере, способствовать подготовке такого решения. В основе этих попыток лежит чувство глубокой неудовлетворенности принципиального характера, которую вызывают у меня основания статистической квантовой теории. Я абсолютно уверен, что и сам де Бройль отнюдь не чужд этого чувства. Это ясно видно из одной его работы двадцатых годов, в которой он предпринял попытку так дополнить квантовую механику, чтобы она давала полное описание конфигурации системы в зависимости от времени в рамках понятий классической механики (материальная точка, потенциальная энергия). В последнее время к этой идее, не зная о работе де Бройля, пришел Д. Бом (теория волны-пилота).

Я нисколько не сомневаюсь, что современная квантовая теория (точнее, «квантовая механика») дает наиболее полное совпадение с опытом, коль скоро в основу описания в качестве элементарных понятий положены понятия материальной точки и потенциальной энергии. Однако то, что

* *Einleitende Bemerkungen über Grundbegriffe.* В сборнике «Louis de Broglie, physicien et penseur». Paris, 1953, стр. 4—14. (В этом же сборнике напечатан также французский перевод статьи, стр. 5—15.— *Прим. ред.*)

[1] Имеется в виду работа А. Эйнштейна и Б. Кауфман «О современном состоянии общей теории гравитации», опубликованной в том же сборнике (стр. 321—342). См. т. II, статья 143.— *Прим. ред.*

я считаю неудовлетворительным в этой теории, состоит в интерпретации, которую дают «ψ-функции». Во всяком случае, в основе моего понимания лежит положение, решительно отвергаемое наиболее крупными современными теоретиками:

Существует нечто вроде «реального состояния» физической системы, существующего объективно, независимо от какого бы то ни было наблюдения или измерения, которое в принципе можно описать с помощью имеющихся в физике средств. [Какие адекватные средства следует применять для этого, и, следовательно, какими фундаментальными понятиями следует воспользоваться, на мой взгляд, пока неизвестно. (Материальная точка? Поле? Какое-либо другое средство описания, которое надо еще найти?)]. Этот тезис о реальности сам по себе не имеет ясного смысла ввиду своего «метафизического» характера, он носит лишь *программный* характер. Однако все люди, в том числе и теоретики, занимающиеся квантовой механикой, твердо придерживаются этого положения о реальности до тех пор, пока не обсуждаются основы квантовой механики. Никто, например, не сомневается в том, что центр тяжести Луны в некоторый наперед заданный момент времени занимает вполне определенное положение даже в том случае, если нет никакого (реального или потенциального) наблюдателя. Если же отбросить этот произвольный тезис о реальности, рассматриваемый в чисто логическом плане, то будет весьма трудно избежать солипсизма. В силу сказанного я отнюдь не стыжусь сделать понятие «реального состояния физической системы» центральным пунктом своих рассуждений.

Теперь нет никаких сомнений в том, что ψ-функция является некоторым способом описания «реального состояния». Вопрос состоит лишь в том, полно или неполно такое описание реального состояния. Всякий раз, когда пытаются дать ответ на этот вопрос, сталкиваются с некоторыми трудностями.

Первое предположение: описание полно. В этом случае, согласно уравнению Шредингера, тело, на которое не действуют никакие силы, плавает в пространстве, занимая тем менее определенное положение (относительно инерциальной системы), чем медленнее оно движется, будучи предоставленным самому себе. Но последующее наблюдение с помощью света позволяет почти точно указать его положение. Если бы описание с помощью ψ-функции действительно было полным описанием системы, мы должны были бы заключить, что найденное нами вначале почти точное положение тела представляет собой следствие наблюдения, но не существует до этих наблюдений. Однако это заключение противоречит интуиции, если речь идет о каком-нибудь макроскопическом теле, а не об электроне или атоме. (То обстоятельство, что создание большой неопределенности положения для тела значительной массы по этой теории требует длительного промежутка времени, не может помочь, поскольку эти промежутки не столь уж велики

даже для тел, которые еще можно считать микроскопическими.) С точки зрения этой теории не может представиться и такой случай, когда положение тела в начальный момент времени *должно быть* задано почти точно.

Поэтому описание системы с помощью ψ-функции приходится считать неполным описанием реальных состояний. Имеются и другие соображения, которые приводят к тому же заключению. Аппарат квантовой теории таков, что ψ-функция одной подсистемы некоторой полной системы, состоящей из двух подсистем, изменяется в зависимости от характера (полного) измерения, производимого над второй подсистемой. Так происходит даже в том случае, если обе подсистемы к тому времени, когда производится измерение, оказываются разделенными в пространстве. Если бы ψ-функция давала *полное* описание реального состояния, то это бы означало, что измерение, производимое над второй подсистемой, оказывает влияние на реальное состояние первой подсистемы. Это соответствовало бы существованию какой-то непосредственной связи между двумя пространственно разделенными объектами. Однако этот случай также отвергается интуицией. Таким образом, и в этом случае приходят к выводу, что описание состояния с помощью ψ-функции следует считать неполным.

Второе предположение: описание с помощью ψ-функции неполно. В этом случае приходится прийти к выводу о том, что должно существовать некоторое более полное описание. Кроме того, высказывается мнение, что в подлинных законах природы должны фигурировать данные полного, а отнюдь не неполного описания. Трудно также удержаться от подозрения, что статистический характер теории обусловлен, по-видимому, неполнотой описания и не имеет никакого отношения к природе вещей.

Подобные соображения вполне могли бы сыграть определенную роль и при разработке «теории волны-пилота». Во всяком случае эта теория обходит указанные выше трудности. Сам Л. де Бройль недавно показал, почему он отказался от этого выхода. Теория броуновского движения, в основу которой положены классическая механика и закон осмотического давления, вряд ли могла служить исходным пунктом для создания молекулярно-кинетической теории, если бы теория броуновского движения хронологически предшествовала последней. Мне кажется, что статистическая квантовая теория столь же мало пригодна в качестве исходного пункта для построения более полной теории.

Следующие соображения еще более укрепили меня в этом мнении. Статистическая квантовая теория отчасти обязана своим возникновением тому обстоятельству, что кажущиеся сколь угодно малыми воздействия могут привести к конечным изменениям состояния системы. Например, комптон-эффект показывает, что цуг волн произвольно малой амплитуды и конечной протяженности может передать некоторую конечную энергию электрону. Дело обстоит так, как если бы слабое поле могло бы вызвать

не непосредственно перенос конечного количества энергии, а создавало бы лишь небольшую вероятность такого переноса. Но чтобы вероятность какого-то изменения можно было рассматривать как истинное изменение состояния электрона, следует придать смысл «квантовому состоянию», которое в данном случае представляет собой суперпозицию индивидуальных состояний электронов с различной энергией; при этом каждому из этих состояний отвечает некоторая амплитуда вероятности. Таким образом, появляется возможность сопоставить действие слабого поля малому изменению амплитуды вероятности, т. е. «состояния», и тем самым математически свести кажущийся дискретным процесс с конечной скоростью изменения к непрерывному изменению амплитуды вероятности.

Ценой, которую приходится платить за такое сведéние одного процесса к другому, служит введение реальных состояний, включающих в себя бесконечно большое число состояний с различной энергией. Необходимость этой жертвы вызвана тем, что мы надеемся постичь физическую природу взаимодействия (в данном случае — слабое и ограниченное в пространстве волновое поле). Это связано с тем, что в квантовой механике сохраняется классическое понятие силы и, соответственно, потенциальной энергии, и только закон движения заменяется чем-то совсем новым. Совершенство математического аппарата теории и ее значительный успех скрывают от нашего взора тяжесть тех жертв, которые приходится приносить для этого.

Однако мне кажется, что в конце концов выяснится, что вместо действующей силы и, соответственно, потенциальной энергии (или — в случае комптон-эффекта — волнового поля) следует принять нечто, обладающее атомистической структурой в том же смысле, что и сам электрон. Тогда вообще не будет «слабых полей» и, соответственно, сил как действующего начала, так же как не существует смешанных состояний.

Еще одно последнее замечание: мои усилия пополнить общую теорию относительности путем обобщения уравнений гравитации были предприняты отчасти в связи с предположением о том, что, по-видимому, разумная общая релятивистская теория поля, возможно, могла бы дать ключ к более совершенной квантовой теории. Это — скромная надежда, но никак не убеждение. Имеются веские аргументы против мнения, что описание реальности, основанное на дифференциальных уравнениях (теория поля), может, вообще говоря, согласоваться с атомистическим характером реальности. Однако эти соображения, насколько я могу судить, не являются обязательными, и у нас до сих пор вообще нет никакого другого пути для формулировки общерелятивистских законов.

Статья (вместе со статьей 143 из т. II) напечатана в сборнике, изданном в ознаменование 60-летнего юбилея Луи де Бройля. Это последнее опубликованное высказывание Эйнштейна в его споре с квантовой физикой, одним из создателей которой был он сам.

СОДЕРЖАНИЕ

1907 г.

1908 г.

1909 г.

1910 г.

1911 г.

АЛЬБЕРТ ЭЙНШТЕЙН

Собрание научных трудов

Том III

Утверждено к печати редколлегией серии «Классики науки»

Редактор ***С. И. Ларин***

Редактор издательства ***Е. М. Кляус***

Художник ***А. Я. Михайлов***

Технический редактор ***Н. Д. Новичкова***

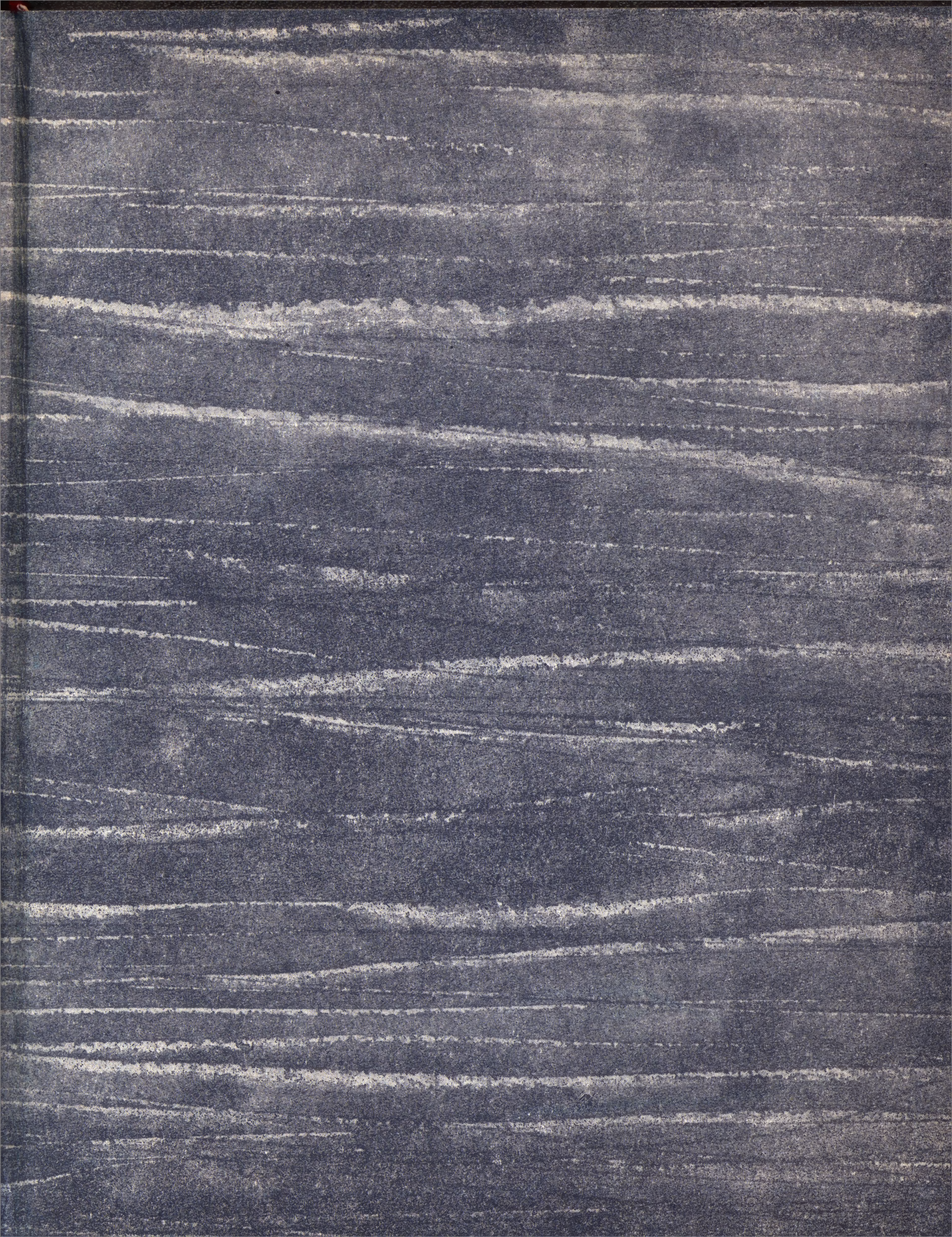
Сдано в набор 12/VIII 1966 г. Подписано к печати 21/X 1966 г.
Формат 70×90¹/₁₆. Печ. л. 39,5 + 1 вкл. = 46,23 усл. печ. л.
Уч.-изд. л. 33,3. Тираж 32 000 экз. Изд. № 1467/66.
Тип. заказ № 1191

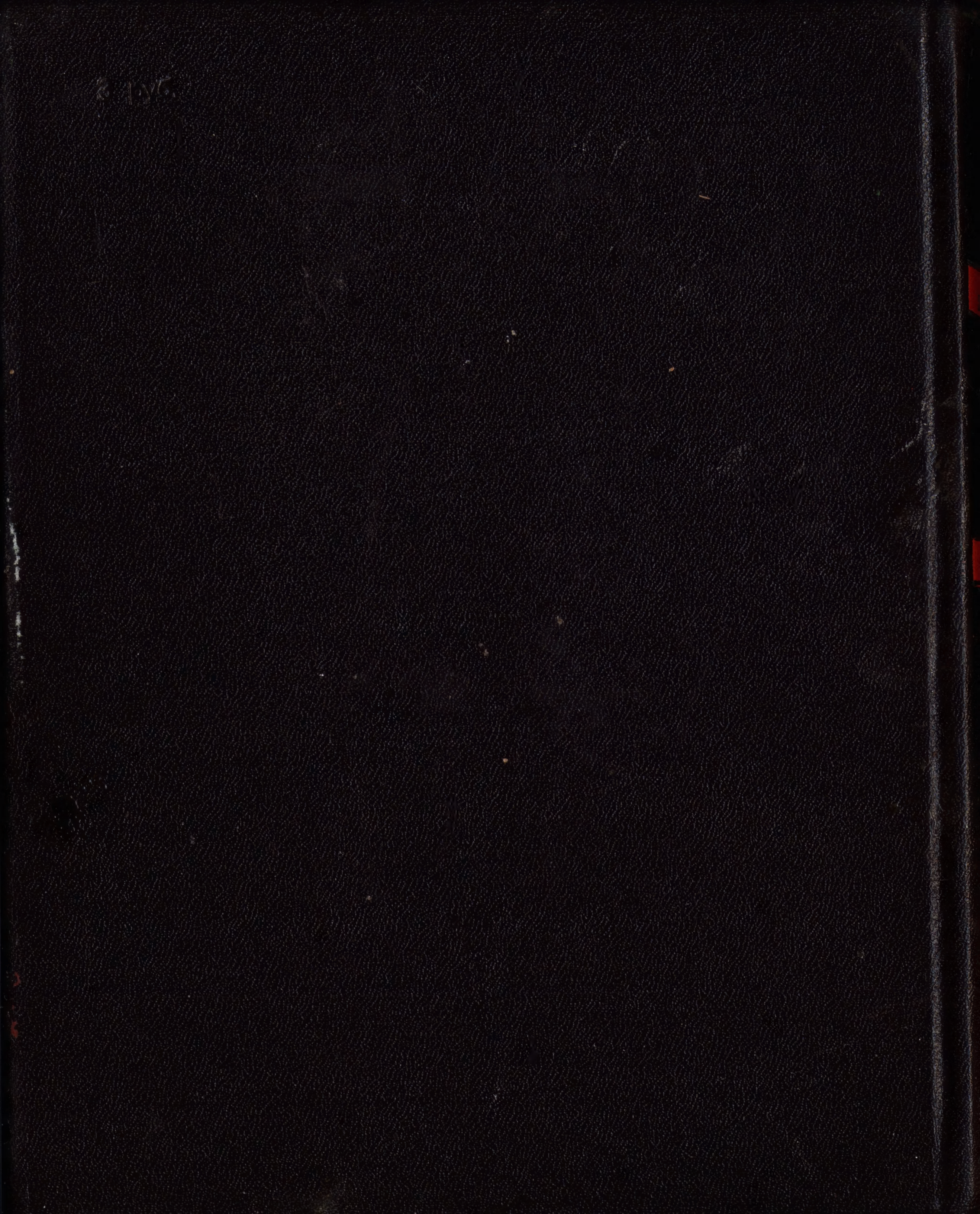
Цена 3 р.

Издательство «Наука».
Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография издательства «Наука».
Москва, Г-99, Шубинский пер., д. 10






8 руб.

АЛЬБЕРТ ЭЙНШТЕЙН

СОБРАНИЕ НАУЧНЫХ ТРУДОВ

III